THÈSE

PRESENTEE

AU CENTRE D'ORSAY

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Spécialité : PHYSIQUE NUCLEAIRE

par

Mohammad HOMAYOUN - CHAKIB

Sujet : Application de la spectrométrie gamma précise à l'analyse par activation neutronique. Recherche sur les causes d'erreur et exemples expérimentaux.

Soutenue le 18 Octobre 76 **devant la Commission d'examen**

MM.	H. SERGOLLE	Président.
	R.J. WALEN F. WIDEMANN M. PICON	Examinateurs.
	P. LEVEQUE	Invité

ORSAY
Série A, n°
N° d'ordre :
2136

THÈSE

PRESENTEE

AU CENTRE D'ORSAY

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Spécialité : PHYSIQUE NUCLEAIRE

par

Mohammad HOMAYOUN - CHAKIB

Sujet : Application de la spectrométrie gamma précise à l'analyse par activation neutronique. Recherche sur les causes d'erreur et exemples expérimentaux.

Soutenue le Octobre 76 **devant la Commission d'examen**

MM.	H. SERGOLLE	Président.
	R.J. WALEN F. WIDEMANN M. PICON	Examinateurs.
	P. LEVEQUE	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime ici, ma reconnaissance à M. R.J. WALEN, Directeur du C.S.N.S.M., qui m'a accueilli dans son laboratoire et dont les précieuses critiques m'ont beaucoup aidé dans mon travail.

Je tiens particulièrement à remercier M. LEVEQUE, Directeur du laboratoire P. Süe à Saclay, pour son accueil et sa compréhension.

Ce travail a été dirigé par M. WIDEMANN à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée.

Que M. le Professeur H. SERGOLLE, Président du jury, trouve ici tous mes remerciements pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M. M. PICON pour sa participation dans le jury et pour son autorisation à utiliser ses résultats en vue de comparaison.

Je remercie vivement Mmes BASTIN, VILAIN et ARIANER pour l'aide qu'elles m'ont apportée dans la rédaction et la présentation de ce travail.

Enfin, je remercie le personnel de l'atelier du Centre, mes collègues de travail, M. C. THIBAUD, ainsi que tous mes amis du C.S.N.S.M. pour l'aide amicale que j'ai rencontrée.

TABLE DES MATIERES

N° Pages

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION

I - RAPPEL SUR LES METHODES ANALYTIQUES 3

A - Analyse par fluorescence X 3

B - Spectrométrie de masse 5

C - Analyse par activation par particules chargées 5

II - L'ANALYSE PAR ACTIVATION PAR NEUTRONS THERMALISES 6

A - Réactions nucléaires - noyaux excités 7

B - La valeur Q : énergie de seuil d'une réaction 11

C - Sections efficaces 17

D - Calcul des activités des radioisotopes formés 22

E - Mesures relatives et absolues - Paramètres nucléaires à introduire. 25

III - METHODOLOGIE DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION 28

A - Choix et préparation des échantillons 28

B - Irradiation 30

C - La méthode multi-étalon 33

D - Protocoles expérimentaux 36

E - Spectrométrie gamma 43

F - Analyse des erreurs 55

G - Adaptation du programme NEWT 59

H - Analyse statistique. 69

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX 71

A - Mesure de gradient de flux pour une série d'éléments dans le canal C_2 du réacteur EL_3. 72

B - Etude des contributions des réactions nucléaires 74

C - Mesure de la perte de comptage dans un ensemble de conditions expérimentales- Fonction DEADCOR. 75

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0010

N° Pages

D - Contribution à l'étude d'un nouveau multi-étalon 78

E - Etude analytique de provenance de céramiques médiévales. 83

CONCLUSION 90

Annexe 1 - Les cartes "PEAKDECK" 92

L'analyse chimique, en particulier celle des éléments en traces, est une des plus riches applications de la spectrométrie nucléaire. Elle débouche d'abord à l'intérieur même de la physique nucléaire, par la radiochimie, les mesures de sections efficaces, la recherche d'éléments nouveaux. Mais bien au-delà, l'analyse par activation a donné un outil puissant à une longue série de disciplines : en médecine, l'étude des catalyseurs biochimiques, des métabolismes ; en géochimie, l'étude de la migration des éléments qui permet de tracer la formation des roches ; dans les études de pollutions industrielles ; en archéologie, où les études analytiques de provenance d'objets permettent de retracer les courants économiques et culturels anciens.

Les applications industrielles sont également très nombreuses : études de métallurgie, par exemple, où les traces jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques et la corrosion.

Pourquoi ce travail a-t-il sa place dans un laboratoire de Spectrométrie nucléaire ? C'est que la méthode est loin d'être définitivement au point. Elle comprend l'acquisition et le dépouillement de spectres gamma très complexes, et pour cela, elle a un besoin impératif des techniques de spectrométrie nucléaire les plus fines.

De plus, la précision exigée pour les mesures d'intensité amène à un emploi critique des paramètres nucléaires des schémas de niveaux : périodes, rapports d'embranchement, intensités gamma, abondances isotopiques... qui introduisent autant de termes dans nos calculs d'erreur sur les teneurs, et il est souvent plus essentiel à nos études qu'à celles des fondamentalistes de les remesurer avec une très grande précision. La mesure la plus précise de la période de ^{28}Al par exemple, a été faite au laboratoire Lawrence de Berkeley pour ce genre de dosage.

L'objet de ce travail est, dans l'optique d'une méthode particulière d'analyse par activation purement instrumentale dont chaque opération est contrôlée par programme et dont le fonctionnement est entièrement automatique, de

rechercher les causes d'erreurs, de les estimer, et de tenter de les atténuer.

Les premiers temps de mon séjour au laboratoire ont été consacrés à la mise au point des programmes de contrôle et au dépouillement des analyses, ainsi qu'aux traitements statistiques des résultats, faits à la CDC 6600 du Centre de Calcul de Physique Nucléaire à Paris.

En particulier à cause des comptages des radioisotopes de périodes courtes, les analyses sont faites au laboratoire Pierre Süe à Saclay, relié aux réacteurs EL_3 et Osiris, et j'ai effectué la mise au point et le calibrage des appareils utilisés.

Au Laboratoire de Spectrométrie nucléaire enfin, prennent place la délicate préparation des échantillons et éventuellement leur étude typologique, la recherche bibliographique tant sur les objets analysés que sur les méthodes et la construction de quelques appareils spéciaux.

La méthode a été appliquée à deux exemples. L'un est une étude de référence sur un nouvel étalon multiple d'analyse, la diorite DR-N fabriquée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géologiques du C.N.R.S. à Nancy. L'autre fait partie d'une étude analytique de provenance d'argiles utilisées pour la fabrication de céramiques aux XIII^{e} et XIV^{e} siècles, dans les pays ceinturant la Méditerranée occidentale.

Cette étude de provenance est la première faite entièrement au laboratoire depuis la mise en route de la chaîne avec traitement des spectres par programme.

De telles études sont appelées à un développement considérable, à cause des renseignements qu'elles sont seules à pouvoir fournir aux archéologues et aux historiens, comparables en cela aux méthodes de datations, elles aussi venues de la physique nucléaire.

CHAPITRE I - RAPPELS SUR LES METHODES ANALYTIQUES

Nous ne pouvons pas donner un exposé comparatif des méthodes analytiques qui constituerait un ouvrage en soi. Cependant, il n'est pas inutile de situer l'analyse par activation neutronique (AAN) par rapport aux autres méthodes. Il s'agit de faire une comparaison de précision, de sensibilité et de rapidité. On pourra aussi se poser la question de l'intérêt spécifique de cette méthode, en particulier les éléments accessibles par chaque méthode et leur importance pour la définition de groupes de composition.

L'analyse chimique conventionnelle est peu comparable à la nôtre pour plusieurs raisons : sensibilité plus faible dans de nombreux cas, impossibilité de doser plusieurs éléments simultanément, malgré des progrès remarquables pour automatiser la détection en chaîne de plusieurs éléments ou composés.

D'autres méthodes ne se comparent pas non plus à l'AAN à cause de la différence de domaine d'applications. Par exemple, la spectrométrie photo-électrique d'émission, (en anglais ESCA)(réf.44), est une méthode de surface inapplicable à des échantillons non homogènes en volume comme des roches ou des objets archéologiques. La microsonde de Castaing permet une analyse ponctuelle et sert plutôt à localiser une impureté qu'à la doser globalement, dans notre domaine.

Nous nous bornerons à comparer notre méthode à trois autres :

- analyse par fluorescence X
- spectrométrie de masse
- analyse par activation par particules chargées.

A - ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

1) Analyse classique :

L'analyse classique par fluorescence X, à dispersion par cristal, donne d'excellents résultats pour les éléments majeurs. En effet, on voit sur la figure 1, d'après SIFFERT[1], que son rendement varie assez peu dans l'ensemble des éléments. Elle est donc limitée seulement par la masse de l'élément

à doser et gênée par certains chevauchements de pics (par exemple Na, bien qu'assez abondant est difficile à mesurer). Pour des temps de comptage raisonnables, on doit se limiter aux éléments majeurs, ce qui permet la distinction de groupes de composition valables, surtout en tenant compte des corrélations. Picon, (réfs.2 et 37).

Voir page 71.

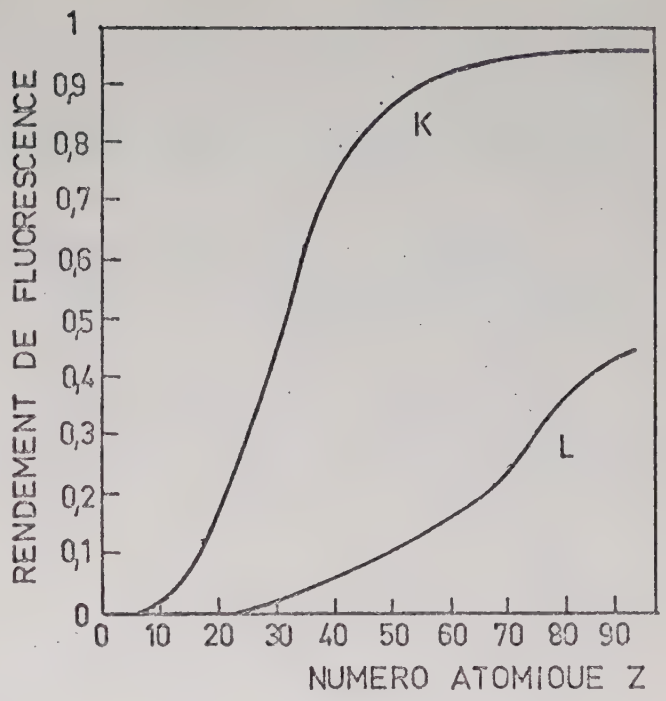


Fig. 1

2) Analyse non dispersive.

La technique des détecteurs Si-Li permet, avec la détection simultanée des éléments, des résolutions de 100 eV vers 10 keV et une efficacité suffisante pour l'ensemble des raies K_α. On gagne alors nettement en temps de comptage, ce qui permet de doser, à temps de travail égal, un plus grand nombre d'éléments. Bowman, (réf. 3) : 16 éléments dosés. De plus, la légèreté de l'équipement permet éventuellement son emploi sur le terrain, avantage important en géochimie et en archéologie.

3) Divers modes d'excitation

- rayons X
- électrons
- particules lourdes (protons, particules α)

Les premiers sont plus pénétrants et l'analyse y gagne en validité sur un volume. Le problème du bruit du faisceau incident peut être résolu à l'aide d'un faisceau pulsé. (Réf. 3).

Les électrons donnent une analyse de surface essentiellement.

Une methode prometteuse est celle des réactions pp'x mise en oeuvre en France par plusieurs laboratoires : Siffert (réf. 1), Saboya (réf. 4) la validité en volume dépendant de l'énergie des particules incidentes.

B - SPECTROMETRIE DE MASSE

Cette méthode est en principe une méthode universelle d'analyse. En pratique elle est limitée :

- par le rendement des sources d'ions très variable avec les éléments,
- par le temps ; un nombre limité de masses pouvant être détecté simultanément.

Dans les recherches géologiques ou les études analytiques de provenance en archéologie, cette méthode extrèmement précise trouve une application spécifique dans les recherches d'anomalies isotopiques.

Par exemple, on peut dater des sédiments calcaires par les anomalies isotopiques de l'oxygène et du carbone, fonction de la température de la mer pendant leur formation. Cet effet d'ailleurs, a été utilisé comme indice de provenance de marbres antiques. Craig et al (réf. 5), Widemann et al (réf. 6).

Si l'on veut utiliser la spectrométrie de masse comme méthode d'analyse d'un grand nombre d'éléments, on trouve, par rapport à l'AAN des résultats très inégaux suivant les éléments, les critères de facilité des deux méthodes étant tout à fait indépendants.

C - ANALYSE PAR ACTIVATION PAR PARTICULES CHARGEES

Cette méthode permet, en principe, de doser tous les éléments, car contrairement à l'AAN, elle donne des sections efficaces variant assez peu d'un élément à l'autre. Son principal inconvénient est de ne pas fournir de relation biunivoque entre noyau-cible et noyau final émetteur gamma. En effet, les différentes réactions de spallation donnent des sections efficaces peu différentes, et généralement de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que les captures de neutrons thermiques. Les quelques cas de chevauchement ou de réactions secondaires que nous rencontrons en AAN nous font bien sentir les nombreuses corrections et les problèmes de précision que cela doit entraîner. Cependant, cette méthode est très intéressante pour doser les éléments mal ou pas dosés en AAN, en particulier dans les métaux : Pb, Ni, entre autres. Voir P. Meyers, 1968 (réf. 7).

CHAPITRE II - L'ANALYSE PAR ACTIVATION PAR NEUTRONS THERMALISES

On irradie un échantillon dans un flux de neutrons et on étudie les radioéléments formés par interaction de ces neutrons avec les noyaux atomiques de l'échantillon. Les noyaux finaux sont dans un état excité et, pour arriver à un état stable, émettent entre autres des rayons γ. Ces rayons permettent de caractériser les noyaux et de doser leurs teneurs.

Dans ce travail, on s'est limité volontairement à l'étude de l'activation par neutrons thermiques dans des réacteurs où les neutrons rapides n'interviennent que par des corrections inférieures à quelques pourcents. Outre le fait qu'elle est employée au laboratoire Pierre Süe, cette méthode garde une place très particulière parmi les méthodes analytiques, à cause des sections efficaces de capture souvent beaucoup plus grandes que celles des autres réactions. Il en résulte une relation bi-univoque entre les radio-éléments produits et les noyaux-cibles.

Les sections efficaces de capture compensent en quelque sorte les variations naturelles des teneurs. Les éléments rares présentent souvent des sections efficaces grandes et les éléments abondants des sections faibles. Ceci est dû pour l'essentiel à la nucléogénèse, qui a permis de déterminer l'abondance des éléments dans l'écorce terrestre où la capture neutronique a joué un rôle essentiel. Les éléments rares sont souvent ceux qui n'ont joué qu'un rôle d'intermédiaire dans la formation d'éléments plus lourds. Voir par exemple J. Audouze (réf. 8).

L'analyse par activation neutronique est la seule méthode analytique où deux éléments présentant des rapports de teneurs jusqu'à un facteur 10^6 peuvent être dosés avec des précisions comparables, dans le cas de sections efficaces favorables.

L'irradiation sous un flux de neutrons thermiques produit la capture d'un neutron thermique par un noyau. Cette réaction donne en général un processus unique pour un noyau-cible donné.

Suivant les échantillons analysés, il est parfois possible (cas des argiles) de doser directement les éléments contenus dans les échantillons : c'est l'analyse dite instrumentale que nous utilisons. Pour les matrices métalliques qui présentent une activité spécifique trop forte, il faut extraire par différents procédés les éléments d'activité dominante avant de pouvoir doser les autres. Nous nous limiterons à l'analyse instrumentale dans ce travail.

Aujourd'hui, on détecte les rayons γ avec les détecteurs solides : silicium-lithium, germanium-lithium ou germanium intrinsèque, qui ont de très bonnes résolutions.

Avec le cristal de germanium dopé au lithium on augmente la résolution du détecteur de plus de cent fois par rapport aux scintillateurs INa classiques, et on peut maintenant mettre en évidence des pics très faibles et doser jusqu'à plus d'une quarantaine d'éléments sans extraction chimique si toutefois un élément à forte activation n'est pas présent en trop grande concentration.

L'augmentation du flux permet de raccourcir les temps d'expériences et d'augmenter la sensibilité de la méthode. La proximité du réacteur et un système de transfert rapide permettent de doser les radioisotopes de courte période.

Les problèmes et les causes d'erreurs à chaque étape de l'analyse par activation neutronique et de la spectrométrie γ, exigent que l'on prenne certaines précautions et qu'on fasse de nombreuses corrections pour arriver à dégager une interprétation logique et précise des spectres de rayons γ.

A - REACTIONS NUCLEAIRES - NOYAUX EXCITES

Pour une étude de l'analyse par activation neutronique, on pourrait se contenter des données peu précises accessibles dans les tables. Au-delà d'une précision de quelques pourcents, cela devient impossible. Les sections efficaces sont fonction de la distribution d'énergie des neutrons car les

réactions secondaires interviennent de façon non négligeable et la critique des données des schémas de niveaux, (rapport d'embranchement, log ft, périodes, intensités gamma par nombre de désintégrations) devient tout à fait nécessaire. Certaines de ces données ont dû être mesurées pour les besoins de la méthode.

La description des mécanismes des réactions nucléaires induites par l'interaction d'un noyau-cible avec un projectile lourd s'est développée parallèlement aux modèles nucléaires et à la théorie microscopique. La production d'une réaction nucléaire dégage ou absorbe une très grande énergie (MeV). Cette énergie est émise sous la forme d'un rayonnement corpusculaire ($^4_2\alpha$, ^2_1p, ^1_on, fragments de noyaux) ou de rayons γ. Une réaction nucléaire se produit avec une très faible probabilité (section efficace), qui dépend du noyau-cible, du noyau projectile et de l'énergie de celui-ci. Comme les atomes, les noyaux peuvent être dans des états excités d'énergie définie.

L'étude des spectres de raies gamma permet de déterminer les niveaux d'énergie de noyaux. Les noyaux peuvent aussi se transformer en autres noyaux. Ces transmutations se produisent spontanément par émission d'électrons positifs ou négatifs (rayons bêta), par émission de particules alpha ou par capture électronique.

On peut examiner le comportement d'un noyau au cours d'une réaction à l'aide des modèles nucléaires qui sont des représentations semi-phénomènologiques des phénomènes observés et qui decrivent un aspect partiel de la dynamique du noyau.

Particulièrement important est le modèle en couches de Goepper-Mayer qui assimile le noyau à un puits de potentiel dans lequel les nucléons décrivent des orbites quantifiées (n, l, j, s...). Les couches sont caractérisées par la valeur de n et sont dégénérées pour les autres nombres quantiques. Ces dégénérescences sont levées par l'interaction spin-orbite et les intéractions résiduelles.

Dans le cas des réactions de neutrons rapides, on observe différents mécanismes de réaction : (n,p), (n,α), (n,n'), (n,2n)... (n,f) ou une désexcitation par émission γ qui conserve la nature du noyau à travers différents niveaux d'énergie. Chacun de ces processus a une certaine probabilité, indépendante de la voie de formation du noyau excité dans l'état

considéré à cause de la distribution rapide de l'énergie incidente en tout point du noyau, mais fonction uniquement de son niveau d'excitation et de son moment angulaire total J.

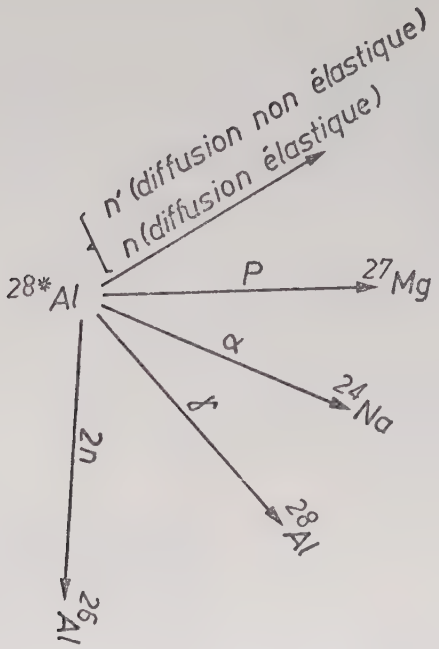


Fig. 2

Généralement $X + a \rightarrow Y \qquad Y \rightarrow B_1 + b_1 + Q_1$

ou $\qquad Y \rightarrow B_2 + b_2 + Q_2, \ \ldots$

X et Y sont des symboles d'éléments chimiques,

Q reflète le bilan d'énergie de la réaction, avec la correction de centre de masse. (voir valeur numérique, page 10).

La probabilité de chacune de ces réactions, après capture du neutron est donnée par la section efficace correspondante :

$$\sigma(n,p), \quad \sigma(n,\alpha), \quad \sigma(n,\gamma).$$

Exemple : pour les neutrons de 5 MeV sur une cible de ^{31}P

$\sigma(n,p) = 0{,}031$ barns
$\sigma(n,\alpha) = 0{,}001$ "
$\sigma(n,\gamma) = 5 \times 10^{-5}$ barns
$\sigma(n,n) + \sigma(n,n') = 0{,}8$ barns.

Dans l'analyse par activation neutronique les réactions nucléaires qui nous intéressent spécialement sont celles obtenues par capture des neutrons thermiques, les autres interviennent seulement avec des corrections. Les neutrons thermiques sont ceux d'énergie $E_{nth} < 0{,}5$ eV. L'équilibre thermique corres-

pond, à 20°C, à une énergie de 0,025 eV et à une vitesse la plus probable V_o = 2200 m/s. Voir page 31).

$$ {}^{A}_{Z}X_{N} + {}^{I}_{0}n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X^{*}_{N+1} \xrightarrow{\gamma} {}^{A+1}_{Z}X_{N+1} \xrightarrow{\beta^-} {}^{A+1}_{Z+1}{}^{*}_{N} $$

L'isotope radioactif ${}^{A+1}_{Z}X_{N+1}$ émetteur de rayons β^- donne un autre élément et puis finalement l'isotope excité Y^* se désexcite par transitions électromagnétiques successives, en compétition avec l'émission d'électrons de conversion interne. Le passage à l'état fondamental se fait donc en plusieurs transitions, chacune étant alors caractérisée par l'énergie et l'intensité du rayonnement γ. Les intensités absolues de rayonnement γ, connaissant le schéma de niveaux, peuvent ainsi permettre de doser la quantité de l'isotope initial présente dans la cible, et par conséquent de calculer la teneur de l'élément.

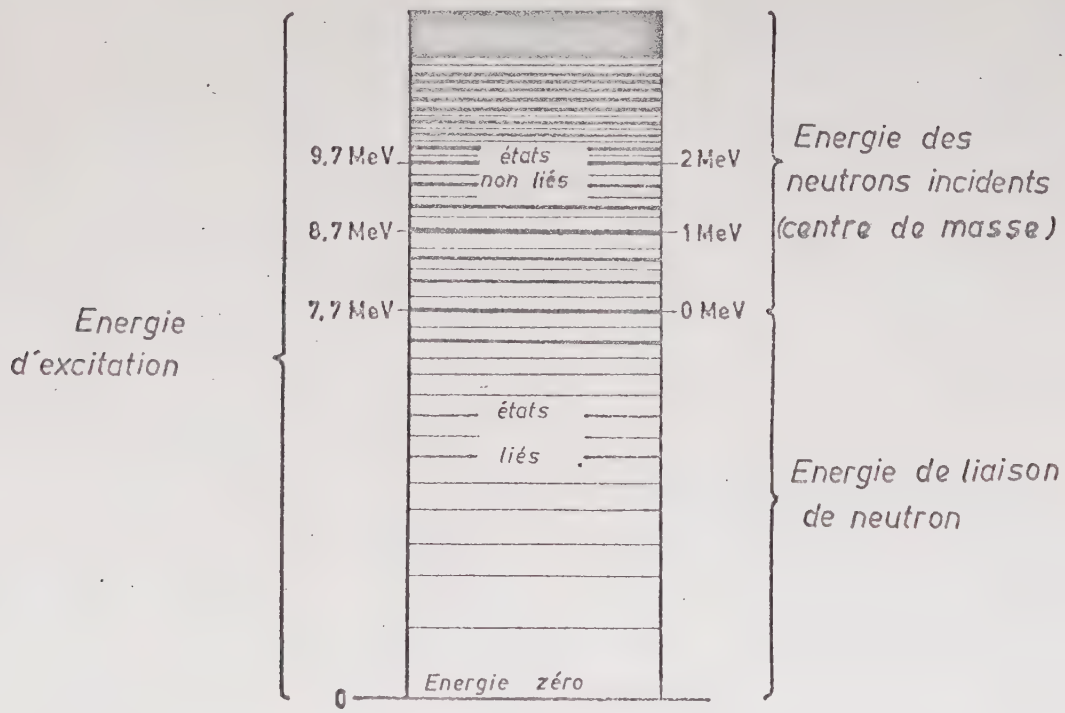


Figure 3

Niveau d'énergie du noyau composé, formé par ^{27}Al capture de neutron avec une énergie de liaison de 7,7 MeV.

B - LA VALEUR Q : ENERGIE DE SEUIL D'UNE REACTION

On définit la valeur Q → $Q = C^2 (\Sigma_{initial} m_i - \Sigma_{produit} m_p)$

$$Q_{MeV} = 931 \ (\Sigma_i m_i - \Sigma_p m_p)$$

(m est l'unité de masse atomique 1 u.m.a. = 1,660 x 10^{-24}gr = 931,14 MeV)

Remarquons (fig. 4) la grande différence d'énergie de liaison du dernier neutron, à A égal entre noyaux pairs-pairs et impairs-impairs.

1) - La réaction exoénergétique (Q > 0)

Dans le cas $\Sigma_p \ m_p < \Sigma_i \ m_i$, les neutrons n'ayant pas besoin d'énergie cinétique d'activation, la réaction sera possible avec les neutrons thermiques. Exemple : $^{27}Al \ (n,\gamma) \ ^{28}Al + Q$

$\Sigma_i m_i$	= 26,981535 + 1,0086654	=	27,990200 u.m.a.
$\Sigma_p m_p$	= 27,981908 + 0	=	27,981908 u.m.a.
$\Sigma_i m_i - \Sigma_p \ m_p$		=	0,008292 u.m.a.
Q	= 931 x 0,008292	=	+ 7,7 MeV

7,7 est l'énergie d'excitation du noyau composé. Cette énergie est libérée sous la forme de rayons γ et ^{28}Al est radioactif.

2) - La réaction endoénergétique (Q < 0)

Définition : énergie de seuil et énergie efficace de seuil.

Si $\Sigma_p \ m_p > \Sigma_i \ m_i$, les neutrons incidents doivent posséder une énergie cinétique suffisante; ces réactions seront possibles avec des neutrons rapides. Pour une réaction endoénergétique, il y a une énergie de seuil ; c'est le minimum d'énergie (E_T), qui permet la réaction. E_T n'est pas seulement fonction de la valeur calculée de Q (< 0) car une partie de l'énergie cinétique des particules incidentes (sans contribuer à l'augmentation de la masse totale) est absorbée par l'effet de recul du noyau composé.

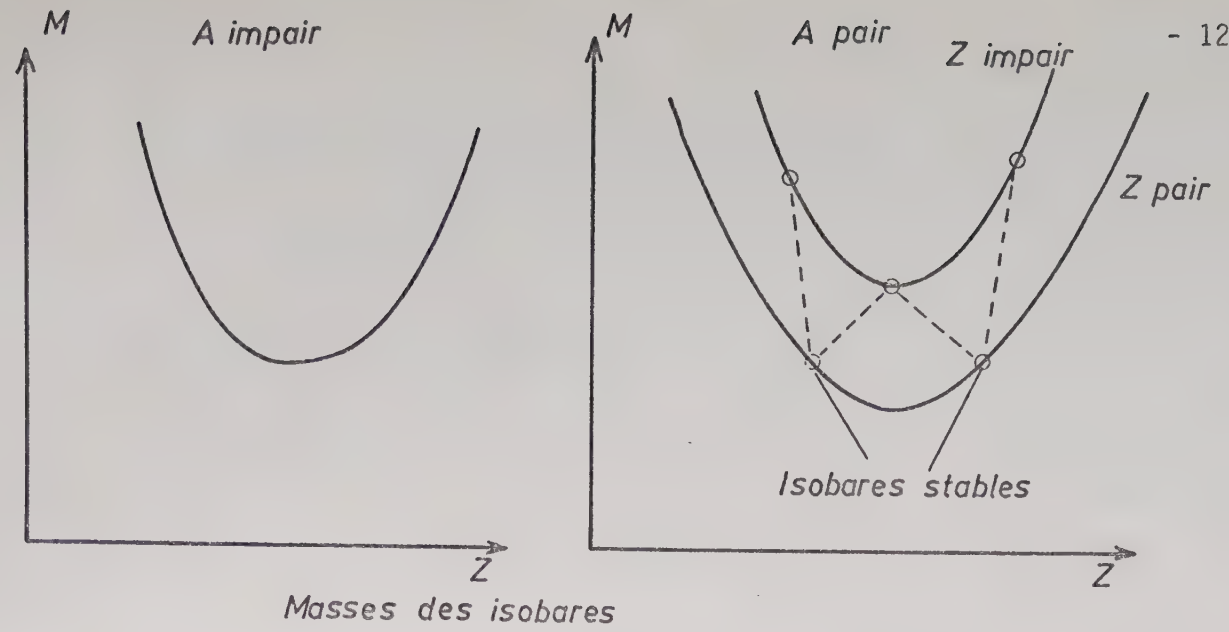


Figure 4

Energie de liaison des derniers neutrons en fonction de la parité du nombre de nucléons, d'après R. Nataf On remarque le carctère particulièrement stable des noyaux pairs-pairs par rapport aux noyaux impairs-impairs.*

Dans le cas d'émission de particule chargée, on trouve qu'il y a néanmoins une certaine probabilité pour que les réactions se produisent avec les particules qui ont une énergie inférieure à celle de la barrière coulombienne (effet tunnel). Mais en pratique, cette probabilité devient rapidement très faible, si on abaisse l'énergie des particules très en-dessous de la limite de la barrière.

Exemple : on considère la réaction $^{52}_{24}Cr\ (n,P)\ ^{52}_{23}V^{*}$ (1)
on calcule E_T et l'énergie de la barrière coulombienne E_{bc}.

$$\Sigma_i\ m_i - \Sigma_p\ m_p = 52,9491794 - 52,9526252 = -0,0034458 \text{ u.m.a.}$$

$$Q = -0,0034458 \times 931 \text{ MeV} = -3,21 \text{ MeV}$$

$$E_T = 3,21 \times 52,9491794/51,940514 = 3,27 \text{ MeV}$$

On calcule l'énergie de la barrière coulombienne à partir des équations suivantes. On considère le type général des réactions :

$$A + a \rightarrow B + b$$

$$E_{bc} = \frac{Z_B\ Z_b\ e^2}{R_S} \quad \text{où} \quad E_{bc} = 1,44\ \frac{Z_B\ Z_b}{R_s}$$

* *Roger NATAF (1960). Les modèles nucléaires DUNOD.*

Z_A, Z_a = les nombres de protons du noyau A et de la particule a

e = la charge de l'électron $1,6.10^{-19}$ coulomb MKSA

$R_s = R_A + R_a$: les rayons du noyau A et de la particule a.

Les rayons du noyau sont donnés par la relation :

$$R_A \text{ ou } R_a \simeq 1,5 \times 10^{-13} M^{1/3} \text{cm ou } 1,5 M^{1/3} \text{ fermi}$$

(1 Fermi = 10^{-13}cm M = nombre de masse du noyau A ou de la particule a).

$$E_{bc} = 1,44 \frac{23 \times 1}{1,5 \times 52^{1/3} + 1,5 \times 1^{1/3}} = 4,7 \text{ MeV}$$

Comparons ce résultat à son homologue dans la réaction :

$$^{55}_{25}\text{Mn} (n,\alpha) \, ^{52}_{23}\text{V} \qquad (2)$$

$$\Sigma_i m_i - \Sigma_p m_p = 55,9467194 - 55,947404 = -0,000686 \text{ u.m.a.}$$

$$Q = -0,64 \text{ MeV} \quad \text{et} \quad E_T \simeq 0,65 \text{ MeV}$$

$$E_{bc} = \frac{1,44 \times 23 \times 2}{1,5 \times 52^{1/3} + 1,5 \times 1^{1/3}} \simeq 8,3 \text{ MeV}$$

On déduit de ces calculs un résultat très important pour l'analyse par activation :

Quoique pour la réaction, ^{55}Mn (n,α), E_T soit inférieure à celle de la réaction ^{52}Cr (n,P), sa barrière coulombienne est considérablement plus haute. Par conséquent avec des neutrons d'énergie 7 MeV, il est possible de déterminer le chrome par ^{52}V sans avoir de contribution du ^{55}Mn pour former le ^{52}V. La fonction d'excitation d'une particule chargée augmente avec l'écart $E - E_T$ (fig. 5). Dans le cas d'irradiation par les neutrons d'un réacteur, qui ne sont pas monoénergétiques, il faut faire intervenir la distribution d'énergie de neutrons : f(E).

Si la section efficace (σ(E)) représente la probabilité pour que se produise une réaction, son taux en fonction de l'énergie sera f(E) σ(E). Ce produit s'appelle "fonction de réponse" (la partie en pointillé sur la figure 5). Le taux total de réaction sera :

$$\int_0^\infty f(E) \, \sigma(E) \, dE \quad \text{ou la surface ABC}$$

En réalité c'est l'intégrale de la fonction de réponse qui résulte directement de la mesure de l'activité induite.

D'après Hughes (9), on peut définir une énergie efficace de seuil (E_{eff}) de sorte que la surface ABC soit égale à la surface DFC, ou la surface ABD égale à surface BFC. En fait, le taux de la réaction observée est le même, si tous les neutrons possédant une énergie supérieure à E_{eff} présentent une section efficace identique pour la réaction, et pourvu que σ corresponde au "plateau".

Autrement dit, la valeur E_{eff} est choisie de façon que $\sigma(E)$ (ou la courbe de probabilité) se rapproche d'une fonction $\sigma(E) = 0$ pour $E < E_{eff}$

et $\sigma(E) = \sigma_{eff}$ pour $E > E_{eff}$

La condition sera remplie par l'équation suivante :

$$\int_{E_T}^{\infty} \sigma(E)\ f(E)\ dE = \sigma_{eff} \int_{E_{eff}}^{\infty} f(E)\ dE$$

σ_{eff} est la section efficace de la réaction pour une pénétrabilité = 1, c'est-à-dire la valeur maximum de la courbe $\sigma(E)$. On peut approximativement remplacer σ_{eff} par la σ_{eff} des neutrons de 14 MeV d'énergie : pour Hg, par exemple, $\sigma_T = 4{,}85$ barns, alors que pour 14 MeV $\sigma_T \simeq 4{,}5$ à $5{,}2$ barns et $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \simeq 10\ \%$.

La différence $E_{eff} - E_T$ est une fonction de la charge du noyau et de la particule émise.

L'énergie efficace de seuil estimée pour les réactions dans les exemples (1) et (2) sont respectivement $E_{eff} \simeq E_T + 4 \simeq 7$ MeV et $E_{eff} \simeq E_T + 8 = 8{,}6$ MeV. Pour la réaction $^{27}Al\ (n,\alpha)^{24}Na$ ayant l'énergie $E_T = 3{,}3$ MeV, on trouve :

$$E_{eff} \simeq 3{,}3 + 5{,}2 = 8{,}5 \text{ MeV}.$$

réaction	énergie
$^{27}Al(n,\gamma)^{28}Al + Q$	$Q = 7{,}7$
$^{27}Al(n,p)^{27}Mg + Q$	$E_T = 1{,}9$ $E_{eff} = 4{,}4$ à $5{,}4$
$^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na + Q$	$E_T = 3{,}3$ $E_{eff} = 7{,}3$ à $8{,}8$

Nous verrons dans la partie expérimentale que les réactions prises en exemple, ont justement des effets non négligeables devant la capture des neutrons thermiques et nous montrerons le moyen d'introduire des corrections pour en tenir compte.

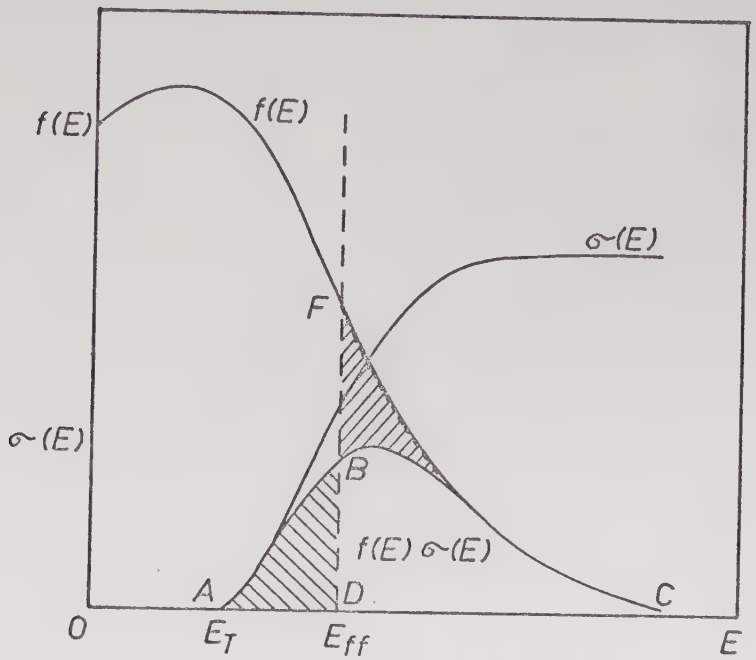


Figure 5

Définition du seuil efficace d'une réaction

Voir commentaire p. 13.

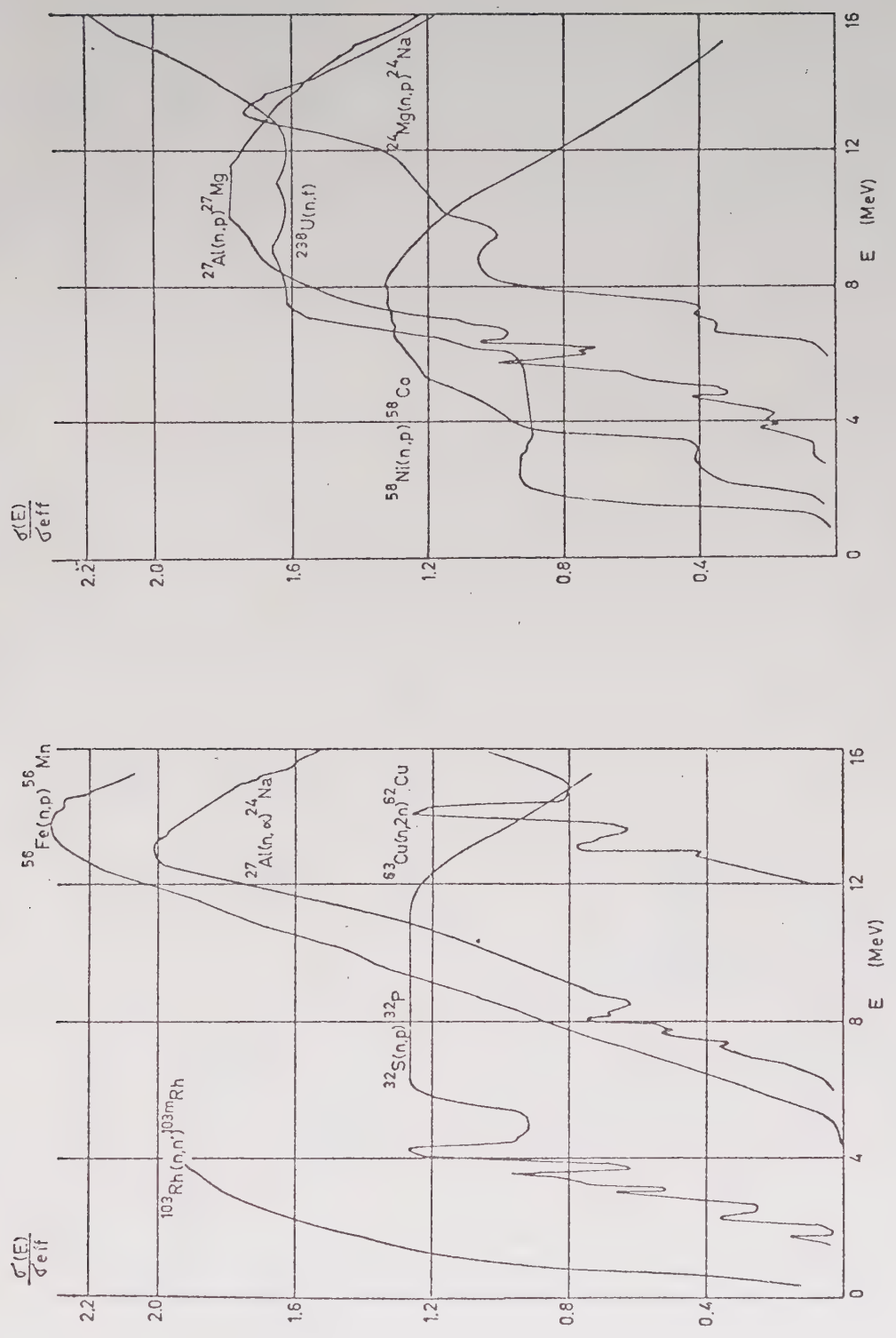


Figure 6

Courbes des sections efficaces de quelques réactions à seuil.

C - SECTIONS EFFICACES

1) - Neutrons thermiques

Rappelons brièvement l'allure de la variation de la section efficace de capture des neutrons lents en fonction de leur énergie (figure 7).

C'est une allure hyperbolique décroissante en 1/ E. Elle atteint ensuite un plateau hérissé de maxima très étroits, les résonances correspondant à l'excitation d'états liés.

On trouvera l'interprétation classique de cette variation par exemple dans la référence 9.

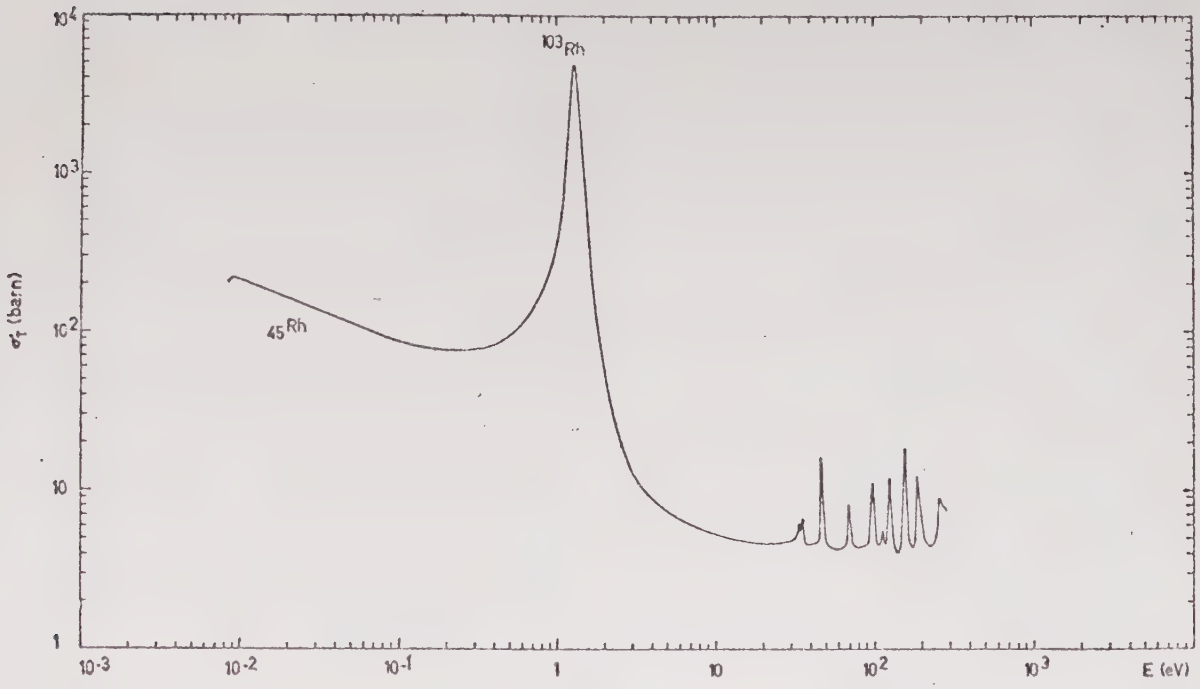


Figure 7

2) - Cas général

a) La section efficace de "réaction"

Il s'agit de tous les cas dans lesquels un neutron n'est pas réémis, c'est-à-dire les réactions (n,γ), (n,p), (n,α), (n,f) (f : réaction de fission).

On peut définir la section efficace de réaction comme la somme des sections efficaces de toutes les interactions sauf la diffusion élastique.

Pratiquement, toutes les sections efficaces de réaction pour les noyaux de $Z < 88$ sont peu différentes de celles de la réaction (n,γ) (sauf quelques exceptions). Nous aurons l'occasion de voir que le taux de la réaction dans un flux de neutrons thermiques est calculable à partir de la section efficace σ_o pour une vitesse particulière V_o de neutrons, à condition que $\sigma(V) \propto \frac{1}{V}$

La section efficace d'absorption σ_{abs} est la section efficace (particulière) de réaction qui a été mesurée en observant la réaction même dans laquelle le neutron est absorbé. On peut normalement la déterminer par la relation :

$$\sigma_{abs} = \sigma_T - \overline{\sigma}_d$$

$\overline{\sigma}_d$ = la section efficace moyenne de diffusion

σ_{abs} = prend ses plus grandes valeurs dans le cas d'une capture radiative dans la gamme thermique.

L'absorption de neutrons thermiques ne peut pas toujours induire la radioactivité dans un élément.

Exemple : on calcule la section efficace d'absorption du silicium : nous avons les données suivantes :

isotope	θ abondance isotopique %	$\sigma_{activation}$ en barn
^{28}Si	92,21	0,16
^{29}Si	4,70	0,3
^{30}Si	3,09	0,1

$$\sigma_{abs} = \theta_1 \sigma_{act} + \theta_2 \sigma_{act} + \theta_3 \sigma_{act} + \ldots$$

$$\sigma_{abs} = \frac{92,21 \times 0,16 + 4,70 \times 0,3 + 3,09 \times 0,1}{100} = 0,16$$

$$\sigma_{abs} \simeq 0,16 \text{ barns}$$

Cette valeur, assez faible, ne suffit pas à expliquer que l'AAN ne permet pas le dosage du silicium. Il y a de plus un schéma de désintégration défavorable.

Dans l'analyse par activation, la valeur $\sigma_{activation}$ permet de calculer, en valeur absolue, l'activité induite par une réaction donnée. Nous verrons que la précision d'une méthode relative qui élimine cette valeur est néanmoins supérieure.

b) la section efficace de diffusion (σ_d)

La section efficace de diffusion est constante et faible pour les énergies de la zone thermique pour un noyau donné. Elle décroît avec l'augmentation de la masse du noyau-cible et croît avec l'énergie du neutron-projectile. En pratique, cet effet ne nous intéresse que pour le calcul éventuel de correction sur neutrons rapides.

c) la section efficace totale (σ_T)

σ_T est déterminée par la mesure de transmission, par la mesure de l'intensité du faisceau de neutrons respectivement sans et avec échantillon.

Dans la plupart des cas, les noyaux radioactifs sont formés par absorption. La section efficace totale des neutrons comprend visiblement la section efficace de diffusion élastique ainsi que la section efficace de réaction.

$$\sigma_T = \sigma_{abs} + \overline{\sigma_d}$$

Le tableau suivant le montre :

Elément	% du mélange naturel isotopique	isotope cible	section efficace en barn		
			σ_T	σ_{abs}	$\overline{\sigma}_d$
Co	100 %	^{59}Co	45	38 ± 0,7	7 ± 1
Sc	100 %	^{45}Sc	48	24,0 ± 1,0	24 ± 2
Mn	100 %	^{55}Mn	15,5	13,2 ± 0,2	2,3 ± 0,3
Sb	{ 57,25 % 42,75 %	^{121}Sb ^{123}Sb	10	5,7 ± 1,0	4,3 ± 0,5
Cu	{ 69,1 % 30,9 %	^{63}Cu ^{65}Cu	11	3,85 ± 0,03	7,0 ± 0,7

Tableau 1

En pratique, la précision du dosage des isotopes d'un même élément varie beaucoup et l'analyse y gagnera en se contentant d'analyser l'isotope le plus favorable et en rétablissant le dosage de l'élément par le rapport naturel mesuré très précisément par spectrométrie de masse.

Si la réaction produit seulement un isotope radioactif, nous obtenons alors : $\sigma_{abs} = \sigma_{activation}$ dans le cas d'un élément monoisotopique.

Elément	% d'isotope cible	section efficace en barn	
		σ_{abs}	$\sigma_{activation}$
Mn	^{55}Mn, 100 %	13,2 ± 0,4	13,4 ± 0,3
Sc	^{45}Sc, 100 %	24 ± 1	12 ± 2 (18 s)($^{46}Sc^*$) 13 ± 2 (83 j)(^{46}Sc) $^{46}Sc + ^{46}Sc^*$: 25 ± 3

Tableau 2

Dans le cas d'éléments polyisotopiques, le même raisonnement est valable. Exemple : les sections efficaces d'absorption et d'activation des isotopes naturels du cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu, sont déterminées.

Elément	% d'isotope cible	σ_{abs} barn	$\sigma_{activation}$
Cu	^{63}Cu (69,1 %)	4,3 ± 0,3	3,9 ± 0,8 (12,8 h)
	^{65}Cu (30,9 %)	2,11 ± 0,17 déterminé après la séparation isotopique.	1,8 ± 0,4 (5,14 mn) on a bien : $\sigma_{abs} \sim \sigma_{act}$.

Tableau 3

Si les valeurs de σ_{abs} ne sont pas déterminées pour chacun des isotopes naturels on peut calculer :

$$\sigma_{abs} = \bar{\sigma}_{act} = \sigma_{1act}\ \theta_1 + \sigma_{2act}\ \theta_2 + \ldots$$

où θ = abondance isotopique

Elément	% isotope de cible	σ_{abs}	barn σ_{act}	$\sigma_{activation}$
Ir	^{191}Ir (38,5%)	430 ± 20	260 ± 100 (14mn) 700 ± 200 (74 j)	960 (1,4mn → 74 j)
	^{192}Ir (61,5%)		130 ± 30 (19 h)	

Tableau 4

$$\sigma_{activation} = (0,385 \times 960) + (0,615 \times 130) = 540 \text{ barns}$$

Dans tous les cas où certains isotopes formés par capture de neutrons sont stables, on a :

$$\sigma_{act} < \sigma_{abs}$$

Isotope	% abondance	σ_{abs} (barn)	$\sigma_{activation}$ (barn)
Elément Cd		2450 ± 100	
^{106}Cd	1,22		10 ± 0,5 (6,7 H)
^{108}Cd	0,87		
^{110}Cd	12,39		0,2 ± 0,1 (49 mn)
^{111}Cd	12,75		
^{112}Cd	24,07		30 ± 15 mb (14 ans)
^{113}Cd	12,26	20000 ± 300	
^{114}Cd	28,86		0,14 ± 0,03 (43 j) 1,1 ± 0,3 (2,3 j)
^{116}Cd	7,58		1,5 ± 0,3 b (2,9 H)

Tableau 5

L'absorption de neutrons est presque entièrement due à ^{113}Cd (en effet 20.000 b x 0,1226 = 2452 b). On forme ^{114}Cd non actif par la réaction (n,γ), donc $\sigma_{act} < \sigma_{abs}$ pour cet élément.

Cette propriété du cadmium est utilisée parfois dans les irradiations dans des réacteurs qui présentent un flux important de neutrons rapides : l'irradiation sous un blindage de Cd ne laisse pratiquement passer que les neutrons rapides et les activités formées présentent des sections efficaces très différentes du cas sans blindage, permettant parfois de révéler des pics cachés par un pic trop intense (CHAYLA et al - 1973, réf. 10).

D - CALCUL DES ACTIVITES DES RADIOISOTOPES FORMES

Nous allons d'abord établir la relation entre l'activité créée par irradiation pour un isotope avec la teneur dans l'élément considéré, en supposant d'abord que le produit de la radioactivité β induite est stable :

Exemple : $^{23}Na \xrightarrow[(n,\gamma)]{\sigma = 0,154b} {}^{24}Na \xrightarrow[\beta^-]{\lambda_1} {}^{24}Mg$ stable

On dispose d'une masse M d'un certain matériau dans lequel on veut doser la masse m d'un élément. Cet élément est mesurable par l'un de ses isotopes activable d'abondance isotopique K. Le nombre d'atomes de cet isotope avant irradiation s'exprime par :

$$N = 6,022 \times 10^{23} \frac{K.m}{A} .$$

Pendant l'irradiation neutronique (de durée t_i et d'intensité de flux ϕ), à partir des N atomes précédents et jusqu'à ce que l'irradiation cesse, est créé un certain nombre N_1 de noyaux d'un radionucléide donné, qui se désintègrent avec la constante radioactive λ_1. Le taux de cette production pour $t_i \ll T$, est proportionnel à la durée de l'irradiation, à la section efficace de capture neutronique et à l'intensité du flux de neutrons. On peut le représenter par l'équation :

$$\frac{dN_1}{dt_i} = \phi \sigma N - \lambda_1 N_1$$

Lorsque cesse l'irradiation, le nombre total des atomes de radionucléides formés pendant le temps t_i est égal a :

$$N_1 = \frac{N \sigma \phi}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 t_i})$$

Le nombre de ces radionucléides formés après le temps de repos t sera :

$$N_1' = \frac{N \sigma \phi}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 t_i}) e^{-\lambda_1 t} \qquad (1)$$

Si le radionucléide "père" formé par désintégration donne un autre radionucléide "fils" :

$$^{198}Pt \xrightarrow[(n,\gamma)]{\sigma=3,9b} {}^{199}Pt \xrightarrow[\beta^-]{\lambda_1} {}^{199}Au \xrightarrow[\beta^-]{\lambda_2} {}^{199}Hg \text{ stable.}$$

Pendant le temps d'irradiation, la désintégration proportionnelle à λ_1 - d'une partie des N_1 atomes précédents (radionucléide père) aboutit à la création d'un radionucléide "fils" qui se désintègre à son tour avec une constante radioactive λ_2

$$\frac{d\,N_2}{d\,t_i} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2$$

à la fin du temps d'irradiation (t_i) le nombre d'atomes "fils" est égal à :

$$N_2 = \frac{N \sigma \phi}{\lambda_2} \quad \frac{\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 t_i}) - \lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 t_i})}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

Le nombre des atomes "fils" après le temps t (temps de repos) devient :

$$N_2' = \frac{N \sigma \phi}{\lambda_2} \left[\frac{\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 t_i})\, e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 t_i})\, e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (2)$$

a) Calcul de la décroissance pendant la mesure, entre les instants $\tau + \Delta t$ et $\tau - \Delta t$: (τ = intervalle entre la fin d'irradiation et le milieu du comptage), par les équations 1 et 2.

$$\Delta N_1' = \int_{\tau - \Delta t}^{\tau + \Delta t} N_1'(t),\ \lambda_1, dt \quad \text{et} \quad \Delta N'_2 = \int_{\tau - \Delta t}^{\tau + \Delta t} N'_2(t)\ \lambda_2\, dt$$

Il en résulte :

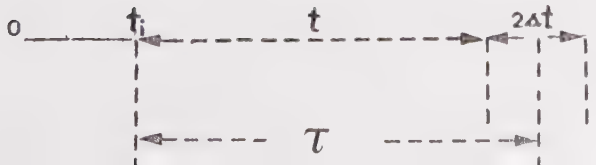
$$\Delta N'_1 = N \sigma \phi \ \frac{(1-e^{-\lambda_1 t_i})\, e^{-\lambda_1 \tau}\ (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t}}{\lambda_1} \quad (3)$$

$$\Delta N'_2 = N \sigma \phi \left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1(\lambda_{2-} \lambda_1)} (1-e^{-\lambda_1 t_i})\, e^{-\lambda_1 \tau}\ (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t}) \right.$$

$$\left. - \frac{\lambda_1}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_1)} (1-e^{-\lambda_2 t_i})\ e^{-\lambda_2 \tau} (e^{\lambda_2 \Delta t} - e^{-\lambda_2 \Delta t}) \right]$$

$$\Delta N'_2 = \left[\frac{N \sigma \phi}{\lambda_2 - \lambda_1} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (1-e^{-\lambda_1 t_i})\, e^{-\lambda_1 \tau} (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t}) \right.$$

$$\left. - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (1-e^{-\lambda_2 t_i})\, e^{-\lambda_2 \tau}\ (e^{\lambda_2 \Delta t} - e^{-\lambda_2 \Delta t}) \right] \quad (4)$$



b) Calcul quantitatif

On exprime les résultats par le rapport $\frac{m}{M}$ entre la masse de l'élément et celle du matériau, en pour cent, ou en partie par million (ppm)

1) par la mesure du radioisotope "père"

$$Q = \frac{m}{M} = \frac{\Delta N'_1 \lambda_1}{\sigma \phi (1-e^{-\lambda_1 t_i}) - e^{\lambda_1 \tau}(e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t})} \times \frac{A}{6{,}022 \times 10^{23} \times K \times R \times I \times M}$$

2) par la mesure du radioisotope "fils" de la même façon par l'équation (4)

$$Q = \frac{m}{M} = \frac{\Delta N'_2 (\lambda_2 - \lambda_1)}{\sigma \phi Y} \times \frac{A}{6{,}022 \times 10^{23} \times K \times R \times I \times M}$$

$$Y = \left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1} (1-e^{-\lambda_1 t_i}) e^{-\lambda_1 \tau} (e^{-\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t}) - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (1-e^{-\lambda_2 t_i}) e^{-\lambda_2 \tau} (e^{\lambda_2 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t}) \right.$$

m = (gramme) masse d'élément étudié
Q = élément mesuré dans un gramme du matériau étudié
M = (gramme) masse du matériau
A = (gramme) masse atomique de l'élément mesuré
K = % abondance isotopique
σ = cm^2 (1 barn = $10^{-24} cm^2$) section efficace
λ = constante radioactive $(seconde)^{-1}$
I = intensité de la transition d'énergie E (en % par désintégration)
R = efficacité du détecteur pour l'énergie E
ϕ = flux de neutrons/cm^2/s
t_i = durée du l'irradiation
τ = intervalle entre fin d'irradiation et demi-mesure
Δt = demi-durée du comptage
$\Delta N'_1$ = nombre de désintégrations de la transition d'énergie E

En multipliant Q par 100 ou 10^6 on trouve les résultats en pour cent ou en ppm.

A partir des formules ci-dessus, on peut estimer quantitativement tous les éléments stables de l'échantillon irradié. Pour cela, il faut connaître, a priori :

- les sections efficaces de capture neutronique,
- le flux de neutrons thermiques,
- l'efficacité du détecteur,
- les intensités de transitions gamma pour les radioisotopes,
- le nombre de désintégrations de l'isotope créé par l'irradiation,
- les trois variables choisies (selon le protocole expérimental) - durée de l'irradiation, temps entre la fin de l'irradiation et le début du comptage (temps de repos) et temps de comptage.

Les autres paramètres (nucléaires) : la période radioactive, l'abondance isotopique et la masse atomique sont les données qu'on obtient par les tables disponibles (LEDERER, HOLLANDER, PERLMAN, 1967 - Réf. 11).

E - MESURES RELATIVES ET ABSOLUES. PARAMETRES NUCLEAIRES A INTRODUIRE

Le problème le plus important pour l'irradiation neutronique est la distribution spatiale des neutrons d'une énergie donnée, la distribution en énergie à chaque point et le flux des neutrons dans le coeur du réacteur dans lequel l'échantillon est exposé (un réacteur produit des neutrons thermiques, épithermiques, rapides, qui ont des énergies différentes et par conséquent des sections efficaces différentes pour chaque élément). La section efficace de capture neutronique pour un certain isotope est fonction de la distribution d'énergie. De plus, comme on l'a vu dans l'introduction cette section efficace est tout à fait différente pour les divers isotopes. Enfin, la distribution d'énergies varie avec les différents réacteurs et dans un même réacteur, le flux de neutrons n'est pas tout à fait constant dans le temps : il change avec la phase du cycle du combustible.

Finalement, la seule façon de supprimer l'effet de ces variations sur la mesure consiste à préparer un moniteur de teneur connue avec précision, pour chaque élément de l'échantillon à analyser. Pour la cohérence des résultats sur les différents éléments mesurés, il est souhaitable d'utiliser un étalon multiple.

Comme maintenant, par plusieurs protocoles expérimentaux, on peut déterminer plus de 40 éléments par analyse par activation neutronique, il est pratique d'avoir une composition standard et il est nécessaire de prendre certaines mesures pour la préparation et la calibration de cette composition.

Si l'étalon et l'échantillon sont maintenus pendant le même temps dans un flux de neutrons, les résultats deviennent indépendants des incertitudes sur le nombre de neutrons et sur la distribution d'énergie.

Il y a encore d'autres difficultés qu'on peut éliminer par l'utilisation de l'étalon multiple, choisi pour que chaque pic de rayons γ de l'échantillon ait un homologue dans l'étalon. La traduction des intensités γ brutes en abondances d'éléments exige qu'on détermine ou connaisse : l'efficacité de la détection de rayons γ par le détecteur (en fonction de l'énergie), l'intensité absolue des raies γ, les périodes des éléments radioactifs et les variations diverses, vues plus haut, du flux de neutrons pendant le temps d'irradiation.

Toutes ces données sont des quantités mesurées qui comportent des erreurs et qui ne sont pas toujours bien connues. Avec une composition standard connue avec précision et bien choisie, peu différente en composition de ce qu'on mesure, on n'a pas besoin de ces données, sauf la valeur de la période. Le fait de mettre en correspondance étalon et échantillon permet de comparer les résultats des différents laboratoires, sans l'intervention des effets variables des appareils électroniques, du détecteur en particulier, des conditions de réglage et de la résolution, sauf, comme nous le verrons dans les cas de chevauchement entre pics. En effet, dans notre équipement d'analyse, on stocke un spectre dans les 2048 ou 4096 canaux suivant les besoins d'étalement ou de statistique par canal, de 1 keV par canal à 0,1 keV/canal suivant les protocoles d'analyse. L'usage d'un étalon multiple ne nous met pas à l'abri des erreurs dues aux variations de résolution qui peuvent se produire entre le comptage d'un étalon et celui de l'échantillon à analyser, ou entre deux échantillons d'une série. Dans ce cas notre programme qui intègre un pic donné sur le même nombre de canaux, NCHAN (voir annexe I), ne prend pas à chaque fois la même fraction du pic d'absorption totale. Pour limiter les erreurs de ce type, notre programme mesure, dans chaque spectre, la largeur à mi-hauteur d'un pic intense (par exemple le pic de 847 keV de ^{56}Mn pour notre protocole 5), l'imprime en sortie et signale tout dépassement d'une valeur prédéterminée.

Nous verrons en détail au chapitre III les causes variées de perte de résolution. Il faut souligner que l'usage d'un étalon multipe n'est pas une panacée. Il n'est vraiment utile que si les autres causes d'erreur sont également minimisées. En particulier, nous verrons que c'est seulement pour les pics ne présentant pas de chevauchement non négligeable, que les paramètres nucléaires plus ou moins bien connus suivant les schémas de niveaux (par exemple, rapports d'embranchement, nombres de rayons gamma par désinté-

gration) et la courbe d'efficacité du détecteur en fonction de l'énergie, n'interviennent pas. Il est clair que plus la chaîne présente une bonne résolution, plus elle élimine de cas de superposition toujours délicats.

L'élargissement des pics est un phénomène très complexe. Une cause courante est l'empilement des impulsions allant vers l'analyseur. Cet effet est corrigé séparément par des facteurs déterminés empiriquement. Nous verrons par la correction DEADCOR qu'on peut calculer ces facteurs en fonction du taux de comptage. (voir chapitre IV).

Comme dans toute méthode relative, il faut remarquer que, la précision absolue d'analyse pour chaque élément ne peut pas être meilleure que celle de cet élément dans l'étalon. Pour calibrer la composition de l'étalon, on choisit une teneur optimale des différents éléments de telle sorte qu'on puisse augmenter l'intensité des pics faibles et diminuer l'intensité gênante des pics forts, avec une bonne précision statistique du comptage. En pratique, l'étalon de Berkeley est une argile naturelle dopée en un certain nombre d'éléments de sorte que l'intensité des raies γ soit maintenue à un niveau minimal pour que les pics sortent du bruit de fond, en particulier du fond Compton dû à l'ensemble des radioéléments présents. De plus, l'homogénéité de l'étalon pose de grandes difficultés de préparation et demande à être vérifiée. On prend le poids de l'étalon à 100 mg. Si la proportion d'un élément dans la composition de l'étalon est de l'ordre de 1 ppm, la masse correspondante de 0,1 µg doit être dispersée entre un certain nombre de particules satisfaisant, par exemple 10 000 pour une erreur statistique de 1%, en supposant que les particules présentent à peu près la même masse de l'élément considéré.

Un étalon multiple peut être homogène pour certains éléments mais pas pour d'autres. Pour adopter un nouvel étalon, il faut des mesures de dispersion sur tous les éléments qu'on désire mesurer.

CHAPITRE III - METHODOLOGIE DE L'AAN

Dans ce chapitre, je décrirai l'ensemble de la méthode employée. Je m'efforcerai de faire ressortir le caractère général d'une certaine recherche de précision, commune à toute méthode d'AAN, celui d'intérêt plus local des choix dictés par nos conditions d'irradiation et de comptage, enfin des cas où le choix est peu critique.

On décrira les appareils utilisés actuellement, en rappelant les causes d'erreur dues au dispositif lui-même. Puis seront décrits les protocoles expérimentaux qui sont le résultat de compromis entre les conditions optimales pour les différents éléments mesurés simultanément.

On analysera l'ensemble des causes d'erreur au sens de manque de précision et d'erreur au sens de la confusion entre deux données.

Enfin je décrirai le programme NEWT tel que nous l'avons adapté à nos besoins, et les solutions qu'il apporte aux problèmes posés plus haut.

A - CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Remarquons que tout échantillon doit être soumis à une critique avant d'entreprendre son analyse.

Un échantillon doit être représentatif de l'objet qu'on veut caractériser par sa composition. Pour une certaine dispersion de teneur dans un élément on peut dire qu'une masse minimale doit être prélevée pour être représentative.

Dans le domaine des céramiques anciennes, par exemple, on trouve, mélangés à l'argile, des nodules de chaux, de manganèse, de fer, entraînant diverses traces, par exemple U entraîné par Ca. Nous prenons la précaution de prélever une masse plus que nécessaire,de la broyer et de la mélanger. Il faut aussi se prémunir contre les altérations locales d'un objet (fissures) qui pourraient faire qu'un prélèvement apparemment interne est pollué. Il est bon de faire une observation microscopique préalable de la zone du prélèvement et de noter toutes les observations minéralogiques possibles qui seront utiles au moment de l'interprétation des résultats analytiques.

Un aspect très important du travail analytique est le classement des échantillons et la documentation (photographique, historique...) aussi complète que possible, qui doivent pouvoir commodément être confrontés aux résultats analytiques.

On pourrait trouver les mêmes nécessités dans n'importe quel domaine d'application des analyses.

La technique du prélèvement dépend de la nature des matières à analyser. Citons les précautions et les mesures nécessaires pour prélever, par exemple, un échantillon de poterie. On nettoie d'abord une surface d'un cm^2 du tesson puis avec une perceuse (saphir) on gratte la surface sur 1 ou 2 mm de profondeur, ceci pour éviter la contamination superficielle. On prélève seulement la poudre de la partie décapée du tesson.

Des échantillons sont préparés sous la forme d'une pastille, en mélangeant à peu-près 100 mg de la poudre de poterie avec 50 mg de cellulose de pureté nucléaire comme liant, laquelle ne produit aucune activité. Après avoir bien mélangé, on presse la poudre sous vide. On obtient l'échantillon sous la forme d'une pastille de l'ordre de 1 cm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur. Pour conserver cette géométrie, obtenir des échantillons de densité constante et ainsi éviter les corrections d'absorption, il faut utiliser une pression constante de 2 tonnes/cm^2.

Ensuite, on emballe chaque pilule dans une gaine de polyéthylène pour les irradiations courtes et dans une feuille d'aluminium pour les irradiations longues. On met les pilules dans une capsule cylindrique de façon à être sûr que leur position dans le flux soit définie. On fixe la capsule dans une navette standard pour réacteur qui porte un numéro d'irradiation.

Il est très important pour la spectrométrie γ que la dimension de la pastille reste toujours la même , car l'angle solide de l'échantillon au détecteur doit être constant. Après l'irradiation, il faut parfois recomprimer les échantillons pour conserver la même épaisseur. Le gonflement de l'échantillon pendant l'irradiation peut entraîner une imprécision de l'ordre de 2% : une correction a été prévue pour cela dans le programme.

Pour obtenir la reproductibilité des résultats et les valeurs absolues des teneurs des éléments, et aussi effecteur une recherche sur la variation des flux de neutrons par rapport aux positions des échantillons dans la capsule, on y a mis plusieurs pilules étalons (au fond, milieu et haut) qui sont irradiées ensemble.

B - IRRADIATION

1) - Généralités

Nous verrons, quand on parlera des protocoles expérimentaux, que le choix du temps de l'irradiation est critique. On peut le choisir selon l'intensité du flux de neutrons et les isotopes voulus. La composition des sources conditionne aussi leur activité et oblige à faire varier sensiblement des paramètres d'expérience (exemple : diorite et argile, étalons très différents).

Le flux est la seule quantité physique inconnue de l'irradiation. On peut déterminer la valeur du flux par les méthodes "monoélément" (qui donne une seule valeur pour le flux) et multi-éléments pour vérifier l'homogénéité d'irradiation de plusieurs façons indépendantes.

On utilise le moniteur de flux multi-éléments pour une mesure relative de la radio-activation neutronique. Dans ce cas, on irradie de façon aussi identique que possible, l'échantillon à mesurer et une quantité connue de l'étalon pour lequel les teneurs en différents éléments sont déterminées a priori.

En considérant, que les mesures sont effectuées dans des conditions identiques, on peut employer l'équation :

$$\frac{\text{teneur de l'élément dans l'échantillon}}{\text{teneur de l'élément dans l'étalon}} = \frac{\text{activité de l'isotope dans l'échantillon}}{\text{activité de l'isotope dans l'étalon.}}$$

en ramenant les activités au même temps : l'heure de fin d'irradiation.

Pour cette démarche, on fait simplement une superposition de deux spectres et la comparaison de leurs raies homologues ; pour cela on n'a pas besoin de connaître la section efficace, le flux, l'intensité de désintégration et l'efficacité du détecteur.

Si les deux compositions ne sont pas proches, la comparaison des spectres ne peut être faites avec une bonne précision statistique, et en conséquence il faut connaître a priori la composition quantitative de l'échantillon à analyser. On déterminera donc les conditions optimales d'expérience cas par cas, avec une expérience préliminaire.

2) Technique d'irradiation

L'échantillon et les étalons sont empilés dans une capsule en polyamide (nylon Technyl, pureté nucléaire) pour un temps d'irradiation inférieur à une heure. Pour les irradiations longues, il est nécessaire d'envelopper les pilules dans une feuille d'aluminium afin de dégager la chaleur créée

dans les échantillons par les réactions nucléaires. En général, on place deux ou trois étalons par capsule (en haut, au milieu et en bas). Cela permet une bonne vérification de nos mesures. D'autre part, nous avons cherché à savoir si il y a hétérogénéité du flux c'est-à-dire si des cibles placées à des endroits différents recevaient des flux différents.

La comparaison se fait alors avec l'étalon qui donne la mesure des pics la plus précise. Les capsules entrent dans des navettes normalisées et adaptées au système de transfert pneumatique dans le réacteur. Le réacteur utilisé, EL_3 à Saclay présente les caractéristiques suivantes :

Réacteur EL_3	CANAL	
flux thermique	C_1 $6,7.10^{12}$	neutrons/cm^2/s d'énergie moyenne 0,025 eV
	C_2 $6,6.10^{12}$	
	C_3 $4,5.10^{12}$	
	C_4 $4,1.10^{12}$	
	DS_6 $2,8.10^{13}$	

$$\text{Rapport} \quad \frac{\text{flux de neutrons rapides}}{\text{flux de neutrons thermiques}} = \frac{1}{10^4}$$

Nous irradions l'étalon (moniteur de flux) dans la même capsule que les échantillons à analyser généralement dans le canal C_2 de EL_3 avec le flux de neutrons thermiques $6,6.10^{12}$ (valeur du flux dans la littérature).

3) - Spectre d'énergie $\phi_{th}(E)$

Dans un réacteur nucléaire les neutrons de fission perdent leur énergie par les collisions élastiques avec les atomes de modérateur, jusqu'à ce qu'ils atteignent l'état d'équilibre avec le mouvement thermique des atomes du modérateur, (énergie $\simeq$ 0,025 eV à 20°C). Selon le degré de la thermalisation, on distingue en général trois spectres différents de neutrons : neutrons rapides, neutrons épithermiques et neutrons thermiques .

Le réacteur EL_3 de Saclay est bien thermalisé par le modérateur (eau lourde - graphite), avec un rapport de flux de neutrons thermiques/flux rapides de 10^4.

La distribution de flux thermique ($\phi_{th}(E)$) en fonction de l'énergie est donnée par la distribution de Maxwell - Boltzmann :

$$\phi_{th}(E) = \frac{E}{E_m^2} e^{-E/E_m}$$

où $\phi_{th}(E)$ = flux de neutrons à l'énergie E, normalisé à l'unité du flux intégré.

E_m = K Tm représente l'énergie de neutron correspondant à la vitesse la plus probable, v_0 et K, la constante de Boltzmann.

Donc le flux de neutrons thermiques à 20°C sera :

$$\phi_{th}(E) = \frac{E}{(0,025)^2} \quad e^{-E/0,025}$$

Le spectre des neutrons thermiques dépend de la température du réacteur. A 20°C, la vitesse (v_0) la plus probable est de 2200 m/s, ce qui correspond à l'énergie 0,025 eV.

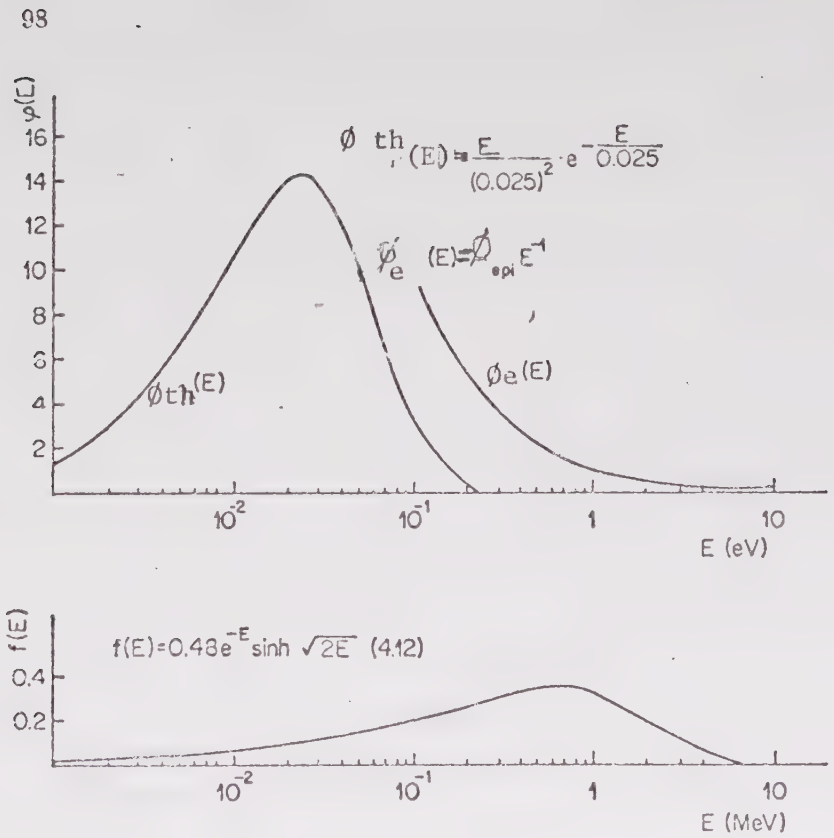


Figure 8

Flux de neutrons du réacteur (BR-1 C.E.N. Mol-Belgique) normalisé pour un flux intégré à 1.

La vitesse moyenne ($\bar{v}$) des neutrons thermiques est d'environ :

$$\bar{v} = (2/\sqrt{\pi})v_0$$

Les réactions (n,γ) présentent en général dans un flux de neutrons thermiques la section efficace la plus grande par rapport aux autres réactions. L'activité induite dans un échantillon est proportionnelle au flux des neutrons incidents et plus le degré de thermalisation est élevé, moins il y a de contribution de réactions secondaires ; à ce point de vue, EL_3 est un excellent réacteur pour l'analyse par activation. La courbe page 32 donne un exemple de la distribution du flux de neutrons thermiques en fonction de l'énergie pour le réacteur. BR-1 C.E.N. de Mol , à défaut de celui d'EL_3 qui ne nous a pas été communiqué.

C - LA METHODE MULTI-ETALON

Nous avons vu au chapitre précédent le calcul de l'activité absolue d'un isotope dans un échantillon et l'ensemble des paramètres dont elle dépend. Le nombre et la précision inégale de ces valeurs obligent pratiquement à une méthode relative, où les données nucléaires toujours nécessaires se limitent à la période et à l'énergie des rayons gamma présents dans les zones d'intégration.

Pour certains éléments mesurés en AAN, il existe un pic assez intense et exempt de chevauchement de la part de pics étrangers, et un programme très simple permet de calculer les teneurs.

Dans le cas de chevauchement avec une faible contribution, une correction assez simple est apportée. On la détermine expérimentalement en "dosant" la quantité apparente de l'élément qu'on mesure, en irradiant seulement l'élément qui donne le pic superposé (facteur MULT, voir page 65).

Pour des cas plus difficiles, comme le pic du zinc situé sur la queue de l'énorme pic du ^{46}Sc, un sous-programme spécial d'équations simultanées doit intervenir (sous programme SIMULEQ).

Le tableau 6 donne la composition de l'argile-étalon préparée à l'Université de Californie à Berkeley (réf.12) pour le groupe de I. Perlman et F. Asaro.

TABLEAU 6

Composition des éléments en trace dans l'argile-étalon

Elément	isotope étudié	tech- nique	+ par une tech- nique différente	meilleure valeur	symbole chimique
Aluminium	^{28}Al	neut act 1		$(15.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	Al
Antimony	^{122}Sb	neut act 3	$(1.66 \pm 0.12) \times 10^{-6}$		
	^{124}Sb	neut act 4	$(1.73 \pm 0.06) \times 10^{-6}$	$(1.71 \pm 0.05) \times 10^{-6}$	Sb
Arsenic	^{76}As	neut act 3		$(3.08 \pm 0.22) \times 10^{-5}$	As
Barium	^{139}Ba	neut act 2	$(7.13 \pm 0.32) \times 10^{-4}$		
	^{131}Ba	neut act 4	$(7.0 \pm 1.1) \times 10^{-4}$	$(7.12 \pm 0.32) \times 10^{-4}$	Ba
Bromine	^{82}Br	neut act 3		$(2.3 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	Br
Calcium	^{47}Ca	neut act 3	$<1 \times 10^{-2}$		
		opt spec	$<1 \times 10^{-3}$		
		wet chem	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	Ca
Carbon	CO_2	C-H anal		$(3 \pm 3) \times 10^{-4}$	C
Cerium	^{141}Ce	neut act 4		$(8.03 \pm 0.39) \times 10^{-5}$	Ce
Caesium	^{131}Cs	neut act 4		$(8.31 \pm 0.55) \times 10^{-6}$	Cs
Chlorine	^{38}Cl	neut act 1		$<1.3 \times 10^{-4}$	Cl
Chromium	^{51}Cr	neut act 4		$(1.151 \pm 0.038) \times 10^{-4}$	Cr
Cobalt	^{60}Co	neut act 4		$(1.406 \pm 0.015) \times 10^{-5}$	Co
Copper	^{64}Cu	neut act 2	$(6.0 \pm 0.8) \times 10^{-5}$		
	Cu	wet chem	$(5.8 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$(5.9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	Cu
Dysprosium	^{165}Dy	neut act 2		$(4.79 \pm 0.19) \times 10^{-6}$	Dy
Europium	$^{152m1}Eu$	neut act 2	$(1.418 \pm 0.048) \times 10^{-6}$		
	^{152}Eu	neut act 4	$(1.477 \pm 0.047) \times 10^{-6}$	$(1.448 \pm 0.034) \times 10^{-6}$	Eu
Gallium	^{72}Ga	neut act 2		$(4.44 \pm 0.46) \times 10^{-5}$	Ga
Gold	^{198}Au	neut act 3		$\leq 1 \times 10^{-3}$	Au
Hafnium	^{181}Hf	neut act 4		$(6.23 \pm 0.44) \times 10^{-6}$	Hf
Hydrogen	H_2O	C-H anal		$(5.4 \, {}^{+\,0.0}_{-\,0.5}) \times 10^{-3}$	H
Iron	^{59}Fe	neut act 4		$(1.017 \pm 0.012) \times 10^{-2}$	Fe
Lanthanum	^{140}La	neut act 3		$(4.490 \pm 0.045) \times 10^{-5}$	La
Lutetium	^{177}Lu	neut act 3		$(4.02 \pm 0.36) \times 10^{-7}$	Lu
Magnesium	^{27}Mg	neut act 1	$(5 \pm 2) \times 10^{-2}$		
		opt spec	$(7 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(5 \pm 2) \times 10^{-3}$	Mg
Manganese	^{56}Mn	neut act 2		$(4.09 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	Mn
Nickel	^{58}Co	neut act 4		$(2.79 \pm 0.20) \times 10^{-4}$	Ni
Potassium	^{42}K	neut act 2		$(1.45 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	K
Rubidium	^{86}Rb	neut act 4		$(7.00 \pm 0.63) \times 10^{-5}$	Rb
Samarium	^{153}Sm	neut act 3		$(5.78 \pm 0.12) \times 10^{-6}$	Sm
Scandium	^{46}Sc	neut act 4		$(2.055 \pm 0.033) \times 10^{-5}$	Sc
Silicon dioxide	SiO_2	wet chem		$(6.04 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	SiO_2
Sodium	^{24}Na	neut act 2		$(2.61 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	Na
Strontium	^{87m}Sr	neut act 2		$(1.45 \pm 0.22) \times 10^{-4}$	Sr
Tantalum	^{182}Ta	neut act 4		$(1.550 \pm 0.044) \times 10^{-6}$	Ta
Thorium	^{233}Pa	neut act 4		$(1.396 \pm 0.039) \times 10^{-5}$	Th
Titanium	^{47}Sc	neut act 3		$(7.82 \pm 0.34) \times 10^{-3}$	Ti
Uranium	^{239}Np	neut act 3		$(4.82 \pm 0.44) \times 10^{-6}$	U
Ytterbium	^{175}Yb	neut act 3		$(2.80 \pm 0.36) \times 10^{-6}$	Yb
Zinc	^{65}Zn	neut act 5		$(1.26 \pm 0.08) \times 10^{-4}$	Zn

Science and archaeometry - Volume 11-1969, by I. Perlman and F. Asaro. University of California - Lawrence Laboratory (8)

Les notations de la colonne Technique + ont la signification suivante :

- neut. act. 1 : activation neutronique 1 : pour les éléments de période très courte.
- neut. act. 2 : activation neutronique 2 : pour les éléments de période < à 1 jour
- neut. act. 3 : activation neutronique 3 : pour les éléments de période entre 1 et 6 jours.
- neut. act. 4 : activation neutronique 4 : pour les éléments de période > à 6 jours.
- neut. act. 5 : activation neutronique 5 : pour les elements de période très longue.

TABLEAU 6 (suite)

Composition des composants majeurs dans l'étalon

	Composition Element (%)	Composition Oxide (%)	
SiO_2		60.4 ± 0.3	(SiO_2)
Al	15.9 ± 0.2	29.9	(Al_2O_3)
K	1.45 ± 0.04	1.75	(K_2O)
Fe	1.02 ± 0.01	1.5	(Fe_2O_3)
Ti	0.79 ± 0.03	1.3	(TiO_2)
Mg	0.5 ± 0.2	0.8	(MgO)
Na	0.26 ± 0.01	0.3	(Na_2O)
Ba	0.072 ± 0.003	0.08	(BaO)
Σ Eléments en traces		0.1	
Composants volatiles		3.99 ± 0.10	
Composants totaux		100.1	

COMPOSITION DES COMPOSANTS VOLATILS DANS L'ETALON

	Composition Oxide (%)
CO_2	0.11 } 0.13 ± 0.07 } *
H_2O	4.7
Total	4.8

* mesuré directement.

I. Perlman a introduit cette méthode en Israël (Université de Jérusalem) et notre équipe l'a introduite en France pour la première fois et les résultats ainsi obtenus sont présentés au chapitre IV. Des étalons multiples de roches, utilisés dans d'autres méthodes analytiques sont d'ailleurs préparés à Nancy au laboratoire du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques du CNRS. En U.R.S.S., LEYPUNSKAYA et al (1975) (13) et MOSULISHVILI et al (1975) (14) ont également publié des résultats sur des étalons multiples.

Soulignons l'intérêt de cette méthode qui permet en quatre comptages le dosage de quarante huit éléments dont un grand nombre avec une précision élevée. En prévision de l'épuisement de l'étalon de Berkeley, nous avons mesuré la diorite DR-N du CRPG et les résultats sont présentés au chapitre IV.

D - PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1) - Introduction

Pour la mise au point des conditions expérimentales qui nous permettent d'avoir le plus d'éléments possibles, le programme (NEWT) est prévu pour réaliser 77 déterminations et doser 48 éléments.

Le facteur prédominant dans la détermination des conditions d'analyse est évidemment la grande marge de variation de la période des radioisotopes formés après l'irradiation d'un échantillon. Les autres facteurs sont : le temps d'irradiation en fonction de la période (en envisageant les différents taux de flux des neutrons thermiques dans les canaux du réacteur EL_3), le temps de comptage et le temps de repos.

Après de nombreuses expériences, nous avons joué sur trois facteurs pour avoir des protocoles (IDECK) proches de ceux de Berkeley pour lesquels les programmes sont plus particulièrement adaptés. Ainsi on est conduit à envisager 4 étapes au moins dans l'analyse, qui, par convention dans le programme, s'appellent les protocoles 4, 5, 8, 7.

- Un grand nombre d'expériences en irradiant l'étalon de Berkeley (page 34) dans le canal C_2 du réacteur EL_3 à Saclay ont été effectuées pour déterminer les trois facteurs qui ont apporté une grande précision sur les résultats de dosages :

- Le temps d'irradiation provoquant une activité plus ou moins forte, et cela de façon sélective et fonction du flux de neutrons dans le réacteur,

- le temps de repos (temps s'écoulant entre l'irradiation et le comptage), pour laisser décroître l'activité de certains éléments gênant la mesure des autres.

- Le temps de comptage, parfois très petit pour les périodes courtes (de l'ordre de la minute) et longs (quelques heures) pour les périodes longues pour avoir une très bonne statistique de comptage.

2) Etapes de détermination du dosage.

1ère étape - PROTOCOLE N°4

Il est destiné au dosage des éléments de périodes courtes (de l'ordre de quelques minutes) qui émettent tous des rayons γ de haute énergie, de 1 à 2 MeV (travail sous écran absorbant).

Le temps d'irradiation que nous avons obtenu pour cette étape et pour le flux du canal C_2 de EL_3 ($6.6.10^{12}$ neutrons/cm^2/s.) est de l'ordre de 10 secondes (depuis nos expériences, ce temps a été porté à 20 secondes).

Le temps de repos (décroissance)est le plus court possible mais toutefois nécessaire pour atteindre une activité globale donnant un temps mort raisonnable < 20% pour la géométrie du comptage (fixée pour les 4 protocoles). On emploie maintenant un écran d'1 mm d'aluminium qui diminue la contribution des basses énergies au temps mort et permet de compter au contact.

Le temps de comptage actif doit être relativement court, de l'ordre d'une minute afin de pouvoir compter un assez grand nombre d'échantillons. La statistique du comptage est suffisamment bonne pour une minute car le taux de comptage est élevé (20% de temps mort pour les premiers échantillons, 8% pour les derniers qui correspondent respectivement aux taux de comptages 6000 et 2400 coups/sec.).

Dans l'étalon de Berkeley, la teneur en aluminium est élevée (de l'ordre de 16%). Une telle concentration et sa courte période (2, 3 mn) provoque à la fin de l'irradiation une grande activité qui impose le temps de repos et entraîne une mauvaise statistique de comptage pour les derniers échantillons. C'est pour cela que nous avons réduit au minimum le temps de comptage (1 mn).

En général, le pourcentage d'aluminium dans l'argile est élevé, et est l'élément que l'on mesure le mieux dans ce protocole. La mesure du magnésium n'est pas précise : le pic le plus intense de ^{27}Mg interférant avec celui de ^{56}Mn à 847 keV, rend le choix impossible. D'autre part, on a la formation de ^{27}Mg à partir de ^{27}Al par la réaction (n,p). Le calcul de cette contribution se fait à partir de l'analyse sur l'aluminium (voir page 78). Le pic observé pour le calcium est le pic de "double échappement" du rayon gamma de 3084 keV de ^{49}Ca.

On dose aussi : V, Ti, Na, Cl (tableau 7).

2ème étape - PROTOCOLE N°5

Il est destiné à la détection des éléments de périodes moyennes comprises entre 30 minutes et quelques heures pour toutes les énergies de désintégration. On utilise la même irradiation que dans le protocole 4. Le temps de repos est au minimum le temps de comptage du protocole 4 et ne doit pas dépasser 10 heures. Si la statistique du taux de comptage est bonne, le temps de comptage de 30 min., peut être changé selon le taux de comptage des échantillons.

Elément mesuré	Isotope considéré	Période	PIC OBSERVE Energie keV	Intensité absolue	Efficacité de comptage (1)	* Section efficace barn	Autres pics remarquables énergie(intensité)	Teneur dans l'étalon
Al	^{28}Al	2,31 mn	1779	100	0,068	0,235	—	$(15,3 \pm 0,2).10^{-2}$
Mg	^{27}Mg	9,45 mn	1014	30	0,183	0,027	170(7) 843(70)	$(5 \pm 2).10^{-3}$
Ca	^{49}Ca	8,8 mn	2062	89	0,053	1,1	—	$< 2.10^{-4}$
V	^{52}V	3,76 mn	1434	100	0,105	4,9	—	$(1,76 \pm 0,02).10^{-4}$
Ti	^{51}Ti	5,79 mn	320	95	1,49	0,14	605(1,5) 928(5)	$(7,82 \pm 0,34).10^{-3}$
Na	^{24}Na	14,96 h	1369	100	0,114	0,53	2754(100)	$(2,61 \pm 0,04).10^{-3}$
Dy	^{165}Dy	2,36 h	95	4	10,25	2750	280(0,6) 361(1,1) 633(0,7) 716(0.7)	$(4,79 \pm 0,19).10^{-6}$
Eu	^{152m}Eu	9,35 h	122	8	9,5	2800	344(2,5) 842(13) 963(12) 1315(1,2)	$(1,448 \pm 0,034).10^{-6}$
Mg	^{27}Mg	9,45 mn	1014	30	0,183	0,027	170(7) 843(70)	$(5 \pm 2).10^{-3}$
Mn	^{56}Mn	2,58 h	847	99	0,251	13,3	1811(29) 2110(15)	$(4,09 \pm 0,05).10^{-5}$
Na	^{24}Na	14,96 h	1369	100	0,114	0,53	2754(100)	$(2,61 \pm 0,04).10^{-3}$
Cu	^{64}Cu	12,8 h	511	38	0,66	4,5	1345(0,5)	$(5,9 \pm 0,5).10^{-5}$
K	^{42}K	12,52 h	1524	18	0,0975	1,2	311(0,2)	$(1,45 \pm 0,04).10^{-2}$
Ba	^{139}Ba	83 mn	167	23	5,6	0,4	1420(0,4)	$(7,12 \pm 0,32).10^{-4}$
Sr	^{87m}Sr	2,84 h	389	80	1,08	1,3	—	$(1,45 \pm 0,22).10^{-4}$
Ga	^{72}Ga	14,3 h	835	96	0,256	5	601(8) 630(27) 894(10) 1050(7) 1465(3,5) 1596(5) 2201(26) 2507(20)	$(4,44 \pm 0,46).10^{-5}$
In	^{116m}In	54 mn	417	36	0,96	158	318(3) 819(17) 1097(57) 1293(80) 1508(11) 2111(20)	$(1,09 \pm 0,08).10^{-7}$
As	^{76}As	26,3 h	559	43	0,556	4,5	657(6) 1228(5) 1439(0,7) 1789(0,3) 2110(0,9)	$(3,08 \pm 0,22).10^{-5}$

(1) exprimée en %
* à titre indicatif

TABLEAU 7

Le temps mort doit normalement être inférieur à 10%. Dans ce protocole, le sodium et le manganèse sont mesurés à $\sim \pm 2\%$ et le potassium à $\pm$ 5%. Le dysprosium, le baryum et l'europium, qui présentent des pics très nets, sont mesurés respectivement à 5, 6 et 10% en raison de l'importance du fond Compton dans les basses énergies. Il est à remarquer les valeurs élevées des sections efficaces pour le dysprosium et l'europium qui ont cependant des raies d'intensité absolue faible : pour le ^{165}Dy et ^{154}Eu, 83% et 73% des transitions β^- vont respectivement au niveau fondamental.

Le sodium a un pic très intense qui permet une bonne précision, la seule difficulté résidant dans le fait qu'une proportion non négligeable de ^{27}Al forme ^{24}Na par réaction (n,α). Il est donc nécessaire de déterminer cette contribution de l'aluminium et d'effectuer la correction à partir de la teneur d'aluminium mesurée dans le protocole 4.

Le potassium se mesure relativement bien, mais avec une précision de 5% inférieure à celle de la fluorescence X, malgré sa forte teneur dans l'étalon.

Pour le cuivre, on observe un pic créé par annihilation à 511 keV, mais il y a plusieurs isotopes qui présentent ce même pic. Ainsi, la contribution la plus importante dans ce pic est apportée par ^{24}Na et il est nécessaire de faire la correction à partir de la teneur du sodium mesurée dans ce même protocole. Nous avons vu dans le protocole n°4 la difficulté de la mesure du magnésium et sa correction. Dans le protocole 5, le problème d'interférence du ^{27}Mg, avec la mesure de son pic à 1013 keV est résolu. Dans ce protocole on dose ainsi Dy, Eu, Mg, Mn, Na, Cu, K, Ba, Sr, Ga, In, As (tableau 7, 2ème partie).

3ème étape - PROTOCOLE N° 8

Il est destiné à doser des éléments de périodes intermédiaires (quelques jours) et de basses énergies. Les échantillons doivent subir une nouvelle irradiation. Le temps d'irradiation est d'une heure. Le temps de repos (décroissance) de 4 jours afin de laisser décroître l'activité des éléments dont la période est courte ou moyenne. Le temps de comptage est de 15 minutes.

Dans ce protocole on dose ainsi : U, Eu, Ba, Th, Sm, La, Ti, Lu, Nd, Mo, W, Yb, Fe, Br, As, Sb, Ta, Hg, Hf, Cr, Ho et Cd (tableau 8). Les éléments soulignés de la liste ci-dessus sont ceux qu'on obtient avec un très bonne précision (quelque %).

PROTOCOLE D'ANALYSE N°8

lement esuré	Isotope considéré	Période en jours	Energie keV	Intensité absolue %	Efficacité comptage %	Section efficace	Teneur étalon p.p.m.	Expos^{t} teneur
U	Np 239	2.346	106	23.	0.998	2.73	4.82	10^{-6}
Eu	Eu 152	4638.7	122	37.	0.829	5900.	1.448	10^{-6}
Ba	Ba 131	12.00	124	28.	0.791	8.8	7.12	10^{-4}
			31	100.	1.036	8.8	7.12	10^{-4}
Th	Pa 233	27.00	312	34.	0.0942	7.4	1.396	10^{-5}
Sm	Sm 153	1.940	103	28.	1.036	210.	5.780	10^{-6}
			41	100.	1.00			
La	La 140	1.675	329	20.	0.0829	8.9	4.49	10^{-5}
			487	40.	0.0348	8.9	4.49	10^{-5}
Ti	Sc 47	3.43	160	73.	0.452	0.001	7.82	10^{-3}
Lu	Lu 177	6.74	208	6.1	0.2412	2100.	4.02	10^{-7}
Au	Au 198	2.697	411	95.	0.0426	98.	1.	10^{-8}
Nd	Nd 147	11.06	91	28.	1.167	2.	3.5	10^{-5}
Mo	Tc 99M	2.78	140	90.	0.621	0.51	35.7	10^{-6}
W	W 187	0.995	72	11.	1.309	40.	4.2	10^{-6}
Yb	Yb 175	4.21	396	6.	0.0537	55.	2.8	10^{-6}
			283	3.7	31.4	55.	2.8	10^{-6}
	Yb 169	31.80	63	45.	1.318		2.8	10^{-6}
Fe	Fe 59	44.90	192	2.8	0.292	1.1	1.012	10^{-2}
Br	Br 82	1.4725	554	66.	0.0265	3.	2.3	10^{-6}
As	As 76	1.10	559	43.	0.0263	4.5	3.08	10^{-5}
Sb	Sb 122	2.80	564	66.	0.0266	6.0	1.71	10^{-6}
Ta	Ta 182	115.1	68	42.1	1.318	21.	1.550	10^{-6}
Hg	Hg 197	2.70	77	18.	1.278	904.	350.	10^{-6}
Hf	Hf 181	42.50	133	48.	0.678	10.0	6.23	10^{-6}
			482	48.	0.038			
Cr	Cr 51	27.80	320	9.0	0.0868	17.	6.23	10^{-6}
Ho	Ho 166	1.121	81	5.4	1.261	64.	2.08	10^{-6}
Cd	Cd 115	2.23	27	30.	0.0914	1.10	50.0	10^{-6}
In	Cd 115	2.23	337	50.	0.076	1.10	50.0	10^{-6}

TABLEAU 8

4ème étape - PROTOCOLE N° 7

Il est destiné à la détection des éléments de période longue (quelques jours à quelques années) et de toutes les énergies entre 0 et 2,5 MeV. Pour laisser décroître les éléments qu'on a comptés par le protocole 8, on laisse à nouveau reposer les sources pendant 3 semaines environ. Le temps de comptage est alors de 4 heures. Pour les plus courtes des périodes longues : (^{133}Ba → 12 jours par exemple) on ne doit pas laisser un trop long temps de repos.

Dans ce protocole, les pics sont généralement assez intenses pour obtenir une bonne précision. La grande difficulté est due aux interférences de certains pics qui nous conduisent à plusieurs corrections, parfois complexes. Ces corrections sont calculées à partir des teneurs des éléments interférant, mesurées sur des pics différents dans ce même protocole. Pour la mesure du chrome, il nous faut tenir compte de la contribution du ^{51}Cr produit à partir de ^{54}Fe par réaction (n,α). Lorsque le calcium est abondant dans les échantillons, une proportion très importante de ^{47}Sc est produite à partir de ^{46}Ca par réaction (n, γ, β) ; cette proportion peut être supérieure à celle obtenue par ^{47}Ti (^{47}Ti(n,p)^{47}Sc). En tenant compte de la teneur du Ca obtenue dans le protocole 4, on est donc amené à corriger le pic du titane en déduisant la contribution due au calcium.

La formation mesurable de ^{47}Sc par la réaction ci-dessus donnant une émission de protons est un moyen de doser le titane si le réacteur n'est pas trop thermalisé. Dans le cas contraire, on peut utiliser la formation de ^{51}Ti (5, 8 min) dans le protocole 4.

Par ce protocole on dose 22 éléments : Ta, Co, Sc, Ag, Ba, Fe, Eu, Ce, Yb, Hf, Cs, Sb, Ti, Sn, Cr, Th, U, Ni, Rb, Zn (tableau 9).

pic observé	interférence
^{46}Sc	^{182}Ta (1122 keV)
^{46}Sc	^{110m}Ag (889 keV)
^{59}Fe	^{182}Ta (1290 keV)
^{141}Ce	^{59}Fe (143 keV)
^{181}Hf	^{59}Fe (192 keV)
^{47}Sc	^{117m}Sm (159 keV) mesuré avec ^{113m}Sm
	^{182}Ta (156 keV)
^{134}Cs (605 keV)	^{124}Sb (603 keV)
	^{46}Sc (1120 keV)
^{64}Zn	^{152}Eu (1113 keV).

Toutes ces conditions ne sont évidemment valables que pour le réacteur EL_3 (canal d'irradiation C_2) de Saclay sur lequel nous avons fait nos expériences.

Elément mesuré	Isotope considéré	Période (jour)	PIC OBSERVE: Energie (keV)	Intensité absolue	Efficacité (1) de comptage	* Section efficace (barn)	Autres pics remarquables énergie(intensité)	Teneur dans l'étalon
Ta	^{182}Ta	115,1	1222 68	27 42	0,067 4,6	21	100(14) 156(7) 222(8) 1122(34) 1189(16) 1231(13)	$(1,550 \pm 0,044).10^{-6}$
Co	^{60}Co	1922,3	1332	100	0,059	37	1173(100)	$(1,406 \pm 0,015).10^{-5}$
Sc	^{46}Sc	83,9	1120 889	100 100	0,077 0,112	23	———	$(2,055 \pm 0,033).10^{-5}$
Ag	^{110m}Ag	255	658	96	0,180	3	680(16) 706(19) 885(71) 937(32) 1384(21)	
Ba	^{131}Ba	12	496	46	0,295	8,8	124(28) 216(19) 373(13)	$(7,12 \pm 0,32).10^{-4}$
Fe	^{59}Fe	44,9	1292	44	0,0602	1,1	143(0,8) 192(2,8) 1095(56)	$(1,017 \pm 0,012).10^{-2}$
Eu	^{152}Eu	4638,7	122 1408	37 22	4 0,054	5900	245(8) 344(27) 779(14) 965(15) 1087(12) 1113(17)	$(1,448 \pm 0,034).10^{-6}$
Ce	^{141}Ce	32,5	145	48	3	0,6	———	$(8,03 \pm 0,36).10^{-5}$
Yb	^{169}Yb	31,8	198	35	1,65	11000	63(45) 110(18) 131(11) 177(22) 308(10)	$(2,80 \pm 0,36).10^{-6}$
Hf	^{181}Hf	42,5	133 482	48 81	3,5 0,31	10	346(13)	$(6,23 \pm 0,44).10^{-6}$
Cs	^{134}Cs	747,3	796 605	88 98	0,134 0,214	31	1038(1) 1168(1,9) 1365(3,4)	$(8,31 \pm 0,55).10^{-6}$
Sb	^{124}Sb	60,4	1692	50	0,040	3,3	603(97) 644(7) 967(2,4) 1450(2)	$(1,71 \pm 0,05).10^{-6}$
Ti	^{47}Sc (n, p)	3,43	159	73	2,5	0,0053	———	$(7,82 \pm 0,34).10^{-3}$
Sn	^{117m}Sn	14	159	87	2,5	0,006	———	
Sn	^{113m}Sn	115	392	64	0,45	0,95	———	
Cr	^{51}Cr	74,5	320	9	0,67	17	———	$(1,151 \pm 0,038).10^{-4}$
Th	^{233}Pa (n,γ,β)	27	312	34	0,70	7,4	———	$(1,396 \pm 0,039).10^{-5}$
U	^{239}Np (n,γ,β)	2,346	279	14	0,87	2,73	106(23) 209(4) 228(12)	$(4,82 \pm 0,44).10^{-6}$
Ni	^{58}Co (n,p)	71,3	810	99	0,129	0,001	865(1,4) 511(30)	$(2,79 \pm 0,20).10^{-4}$
Rb	^{86}Rb	18,66	1077	8,8	0,082	1	———	$(7,00 \pm 0,63).10^{-5}$
Zn	^{65}Zn	245	1116	49	0,077	0,46	511(3,4)	$(1,26 \pm 0,08).10^{-4}$

E - SPECTROMETRIE GAMMA

La spectrométrie γ est une des techniques les plus développées en physique nucléaire expérimentale car la détection des rayons γ et la détermination de leurs spectres sont essentiels à chaque étape de la construction d'un schéma de niveaux nucléaires.

Aujourd'hui l'usage des cristaux Na I (Tl) est limité au cas de très grande efficacité (ex : spectrométrie anti-Compton de J. KANTELE et al, le cristal Ge(Li) est situé dans un cristal puits de Na I (Tl), pour diminuer l'effet Compton et J. KONIJN et al : Spectromètre de suppression Compton ou de très grande vitesse de collection (coïncidences rapides). Réfs 15, 16).

Le développement récent de détecteurs semi-conducteurs (particulièrement le détecteur Ge(Li)) a révolutionné les techniques expérimentales et développé rapidement les connaissances sur les schémas de niveaux nucléaires (GOULDING, 1966, réf. 17).

1) - Détecteur à semi-conducteur

Dans un détecteur à semi-conducteur, les électrons produits par un processus d'excitation sont directement détectés.

Les charges sont collectées sur une électrode et les impulsions sont traitées d'abord par un préamplificateur puis par un amplificateur.

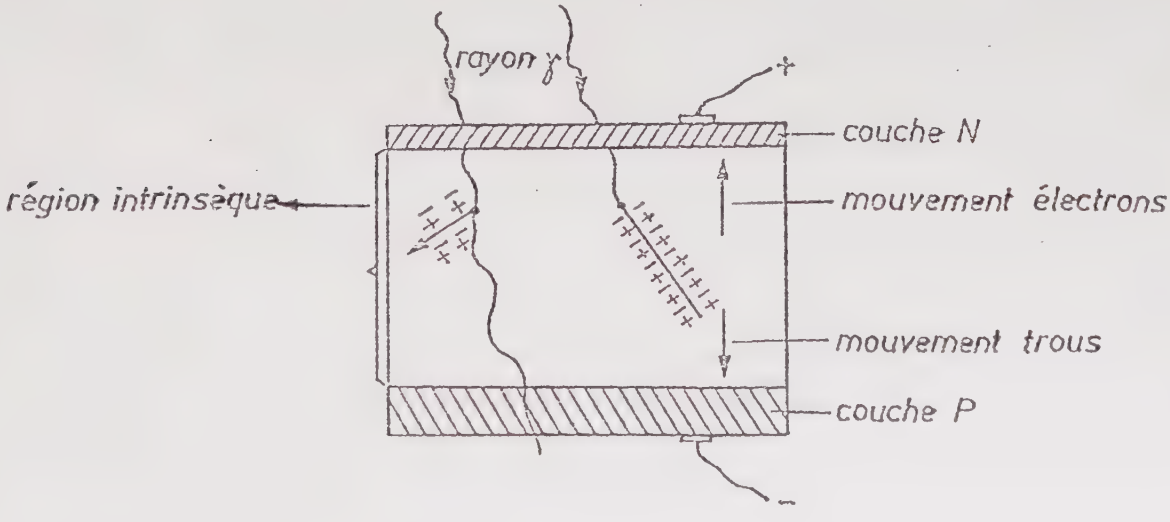


Figure 9

Schéma de fonctionnement du détecteur Ge(Li).

Pour la spectrométrie γ on utilise des détecteurs au germanium à compensation d'ions lithium qui ont une très bonne résolution surtout pour les énergies faibles et moyennes, mais cette résolution est limitée par le bruit de la chaîne de spectrométrie et en particulier par celui du préamplificateur. La largeur statistique du spectre obtenue par ce détecteur est encore loin d'être de l'ordre de la valeur théorique 1,1 keV pour 1332 keV pour les 30 cm^3 du détecteur, car le bruit du préamplificateur et du cristal élargit la raie étudiée. La création des charges dans le détecteur est un processus statistique, et on ne peut parler que d'un nombre moyen θ de charges créées, avec une fluctuation autour de ce nombre moyen. Les impulsions obtenues n'ont donc pas toutes la même hauteur ; elles se répartissent statistiquement autour de la hauteur moyenne qui correspond à l'énergie E.

Dans notre chaîne de spectrométrie, nous avons utilisé un détecteur Ge(Li) - forme cyclindrique coaxiale, volume 30 cm^3 (figure 10).

Nous devons entrer dans le détail des phénomènes qui se produisent dans un détecteur à semi-conducteur, et qui vont intervenir dans la précision des mesures. L'interaction a lieu par trois effets essentiels :
- l'effet photo-électrique : il est important à basse énergie et la section efficace de l'interaction est proportionnelle à Z^5,
- l'effet Compton : il est important à moyenne énergie et la section efficace de l'interaction est proportionnelle à Z,
- la production de paires électron-positon : elle n'existe que pour l'énergie $E > 1,02$ MeV ($1,02$ MeV $= 2\, m_o C^2$ où m_o est la masse d'un électron au repos). La section efficace de production est proportionnelle à Z. La dépendance en Z montre l'intérêt du Ge (Z = 32) par rapport au Si (Z = 14).

De plus, l'énergie moyenne pour la création d'une paire électron-trou n'est que 2,9 eV dans le germanium et 3,8 eV dans le silicium.

On définit le rendement photo-électrique relatif ou efficacité relative (R.P.R.) des détecteurs semi-conducteur, à l'aide d'une même source de ^{60}Co placée à 25 cm successivement dans l'axe d'un détecteur semi-conducteur et d'un scintillateur Na I (Tl) (Ø 75 mm, hauteur 76 mm) pendant le même temps. Au pic photo-électrique viennent de façon indiscernable, se superposer tous les modes complexes d'absorption totale. On définit alors :

$$\text{R.P.R.} = \frac{\text{nombre de coups dans le pic d'absorption totale du détecteur semi-conducteur}}{\text{nombre de coups dans le pic d'absorption totale du scintillateur.}}$$

(R.P.R. < 1)

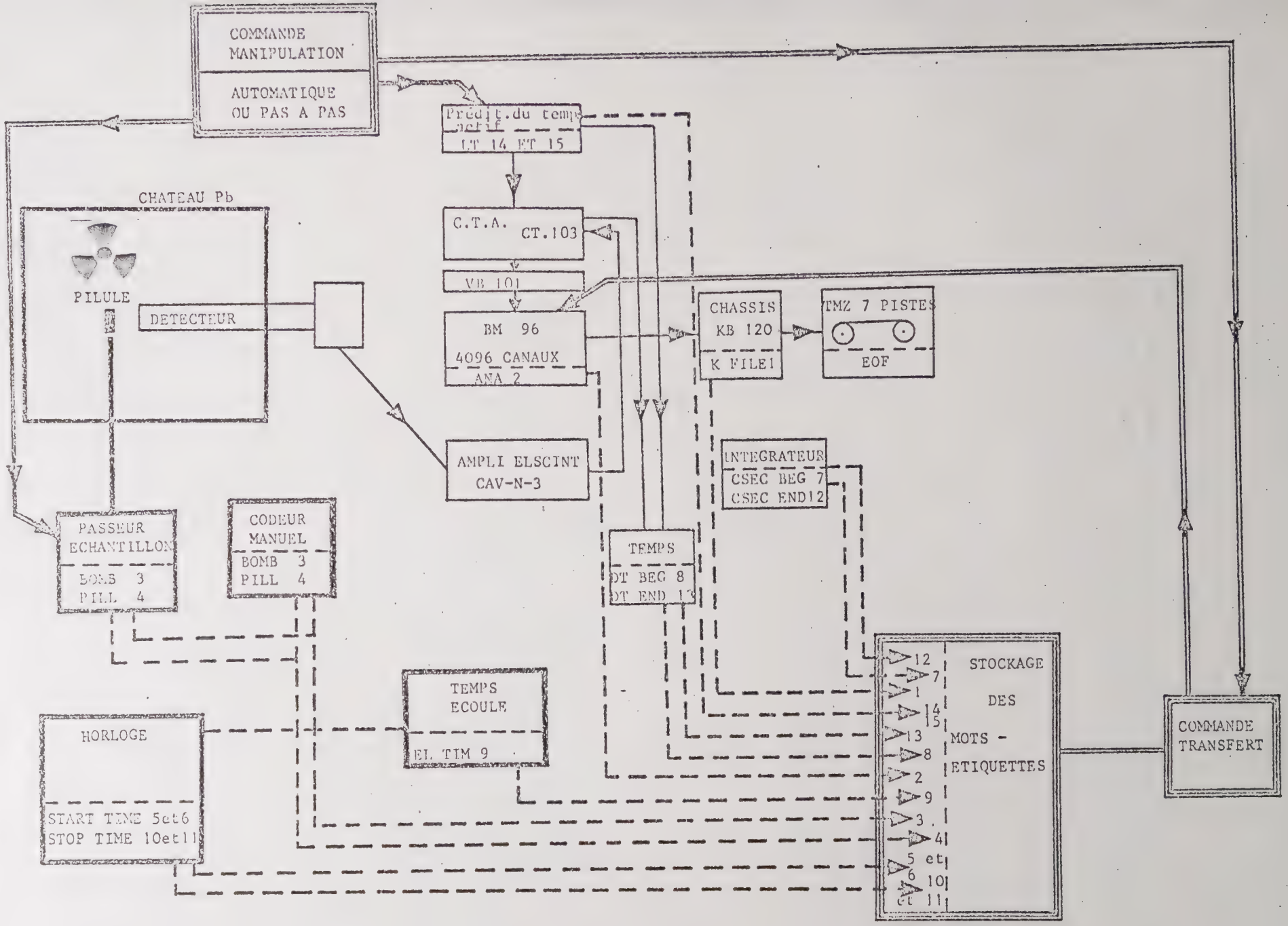


Figure 10

Schéma du dispositif de comptage

Pour notre détecteur de Ge(Li) de 30 cm^3 de volume, à 1,33 MeV d'énergie R.P.R. = 6%.

2) - Résolution de la chaîne de comptage

A une énergie donnée, les rayons γ possèdent une largeur à mi-hauteur qui définit la résolution en énergie de la chaîne. Cet élargissement est dû aux effets statistiques de la production et de la collection des paires électron -trou , au bruit du courant de fuite du détecteur et au bruit de la chaîne électronique associée.

a) Résolution intrinsèque du détecteur - fluctuations statistiques.

Le photon γ incident d'énergie E perd tout ou partie de son énergie dans la région sensible du cristal du détecteur Ge(Li) pour l'un ou l'autre des trois processus d'interaction (effet photo-électrique, effet Compton ou production de paires). La probabilité des interactions électroniques est essentiellement fonction de l'énergie du rayon gamma incident. La désexcitation des électrons secondaires s'accompagne de :

- pertes par ionisation : créations successives de paires électron-trou,
- pertes par émission de photons : l'excitation électronique du réseau cristallin absorbe une grande part de cette énergie (effet Raman, interaction des électrons avec le réseau cristallin),
- pertes thermiques : un grand nombre de paires électron-trou (à la fin de la cascade) n'a plus assez d'énergie pour produire de nouvelles ionisations. Elles perdent leur énergie par échange thermique avec le réseau cristallin. A cause du phénomène aléatoire du partage d'énergie entre ces processus, le phénomène d'ionisation s'observe sous la forme de fluctuations gaussiennes.

La valeur moyenne de la distribution $\theta = \frac{E}{\varepsilon}$ et son écart-type sera :

$$\sigma = \sqrt{\theta} = \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}}$$

et on obtient la largeur à mi-hauteur :

$$\Delta E = 2{,}36 \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}} \times \varepsilon$$

θ = le nombre moyen de paires électron-trou

E = énergie des rayons γ

ε = énergie moyenne nécessaire à la création d'une paire (2,9 eV pour Ge, 3,8 eV pour Si).

Expérimentallement l'écart-type observé est inférieur à σ, cette discordance a été expliquée par Fano (réf. 18). En considérant un facteur F on peut définir l'écart-type du nombre des paires électrons-trous, comme :

$$\sigma_o = \sqrt{F\,\theta} = (F\,\frac{E}{\varepsilon})^{1/2}$$

F = facteur dit de FANO (0 < F < 1)

L'écart-type de la distribution d'énergie est :

$$\sigma_E = \varepsilon\,\sigma_o = \sqrt{F\,E\,\varepsilon}$$

On définit ainsi une résolution limite en énergie susceptible d'être atteinte avec un détecteur:

$$R_E = 2{,}36\,\sigma_E$$

$$R_E = 2{,}36\,\sqrt{F\,E\,\varepsilon}$$

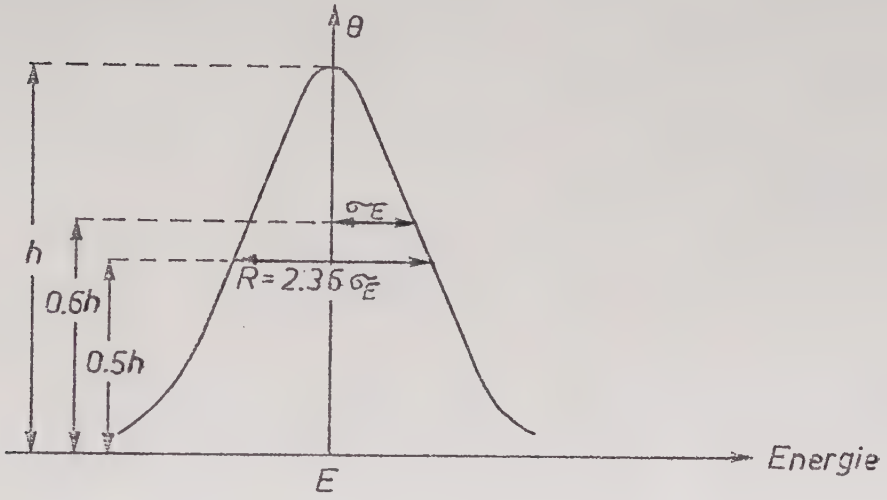


Figure 11

La résolution en énergie observée expérimentallement dans les détecteurs semi-conducteurs au Ge(Li) ou Si(Li) est déterminée par la fluctuation dans la génération des porteurs de charge, de la collection de charge et par le bruit de fond du détecteur et du préamplificateur. Grâce à l'amélioration de la qualité des monocristaux de Ge ou Si et des appareils électroniques à très haute sensibilité, on a pu notablement diminuer la résolution en énergie des détecteurs à semi-conducteurs. Valeur moyenne mesurée par G.T. EWAN et al (1964) : F ≃ 0,45 ; H.R. BILGER et al (1967) : F = 0,129 ± 0,003; C.A. KLEIN et al (1968) : F = 0,13 ; A.H. SHER et al (1968) : F = 0,132 ± 0,008; H.R. ZULLIGER et al (1970) : F ≃ 0,06 pour l'énergie γ de 60 à 1600 keV ; finalement les mesures par N. STROKAN et al (1971) : F = 0,058 ± 0,011 montrent que ce facteur a diminué jusqu'à 1/10 de sa valeur. Les résultats de la dernière mesure se trouvent dans le tableau 10 : (Réf. 19,20,21,22,23,24).

Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'interprétation de cette variation surprenante. Pour PEHL et al (Réf. 25) il s'agirait simplement d'une amélioration de la précision des mesures du facteur de Fano, qui lui, serait resté constant. Pour d'autres, la pureté et la qualité des cristaux ayant

évolué, la valeur de F a également varié (STROKAN et al - Réf. 24).

Mesure du facteur de Fano (N. STROKAN et al, 1971, Réf. 24) :

Volume du cristal Ge(Li)	E_γ keV	facteur FANO F
15 cm^3	583	0,053 ± 0,019
	662	0,061 ± 0,008
	1333	0,057 ± 0,008
	1592	0,067 ± 0,007
40 cm^3	1333	0,053 ± 0,015
		F = 0,058 ± 0,011

Tableau 10

D'après les auteurs les résultats montrent que le facteur de Fano ne dépend pas de l'énergie des rayons γ ni du volume du détecteur ; d'autres chercheurs (PEHL et GOULDING, 1970 et BILGER, 1967), au contraire, ont cru déceler une légère variation du facteur de Fano avec le volume du détecteur. Ceci montre la variation d'un paramètre comme le piègeage des électrons par les trous, qui varie d'un point à l'autre dans le détecteur et cause une partie importante des fluctuations du signal électrique. De même, la technique de fabrication ainsi que la qualité des matériaux constituant le cristal du détecteur jouent un rôle relativement important sur la fluctuation statistique d'ionisation (réf. 25, 20, 26).

b) La résolution électronique

La résolution électronique de la chaîne de comptage des rayons γ dépend essentiellement du préamplificateur. Elle est aussi liée à la capacité du détecteur. En général, il faut tenir compte du bruit apporté par les circuits de mise en forme de l'amplificateur principal, de celui du circuit de restitution de ligne de base, de l'analyseur multi-canal et de l'alimentation HT (KÜHN et al, 1969, BILGER, 1965, IRIGARAY et al, 1970 - Réf. 27,28,29).

b - 1) Détecteur - préamplificateur de charge - Amplificateur linéaire.

Dans notre chaîne électronique, il y a un préamplificateur de charge refroidi type (PG 530) Quartz & Silice).

La charge Q à l'entrée du préamplificateur correspond à l'absorption d'une énergie E par le détecteur qui donne un signal de sortie de hauteur :

$$V_s = \frac{Q}{C_r}$$

Le rapport $S = \frac{V_s}{E}$ exprimé en mV/MeV s'appelle la sensibilité du préamplificateur. On calcule sa valeur de la façon suivante : en premier lieu on calcule le nombre moyen de paires d'électron-trou (θ) créées par une particule d'énergie E dans la zone sensible d'un détecteur : $\theta = \frac{E}{\varepsilon}$, où ε = énergie moyenne nécessaire à la création d'une paire électron-trou, d'où la charge moyenne collectée est $Q = \theta_e = \frac{E.e}{\varepsilon}$ et :

$$S = \frac{V_s}{E} = \frac{Q}{EC_r} = \frac{e}{\varepsilon C_r} \quad .$$

La valeur de la sensibilité d'un préamplificateur pour un détecteur au germanium est :

$$S\ (V/eV) = \frac{1{,}6 \times 10^{-19}}{2{,}9\ C_{r(F)}} = \frac{0{,}55 \times 10^{-19}}{C_{r(F)}}$$

$$S\ (mV/MeV) = \frac{55}{C_{r(pF)}}$$

La sensibilité de notre préamplificateur avec $C_r \simeq 55$ pF est : S = 100mV/MeV.

Avec un amplificateur modèle CAV-N-3 et allongeur-ampli à seuil modèle STB-N-4 Elscint, la résolution de notre spectromètre sur le pic de 1333 keV du ^{60}Co est 1,88 keV mesurée à 0,37 keV/canal.

En associant le préamplificateur de charge refoidi type (PG 530) Quartz & Silice avec l'amplificateur et allongeur-ampli à seuil de Escint, qui viennent d'être cités, on obtient une très bonne stabilité du gain. Le réglage reste fidèle dans les conditions suivantes (tableau 11).

Au laboratoire Pierre Süe, dans une salle de comptage climatisée, nous avons couramment une stabilité à moins d'un canal près sur un mois.

Afin de passer facilement du bruit à la résolution, il vaut mieux exprimer le bruit à l'entrée comme une charge équivalente $(Q^2)^{1/2}$. Cette charge produit à la sortie un signal égal à la valeur efficace du bruit observé. La forme de Q dépend du courant de fuite du détecteur, de celui du transistor à effet de champ, de la capacité totale d'entrée du système, des constantes

de temps de différenciation et d'intégration, du gain de l'élément d'entrée, de la température absolue de l'élément d'entrée et de la résistance R_e.

Elément	Energie keV	pour protocole 4 (2048 canaux) canal :	pour protocole 5 (4096 canaux) canal :	pour protocole 8 (4096 canaux) canal :
^{22}Na	511	386	779	3157
^{60}Co	1332	1014	2046	
^{137}Cs	661,6	1651	1012	4086
^{38}Cl	2166,8			
^{42}K	1524		231	
^{241}Am	59,6			336
^{76}As	559			3455

Tableau 11

On peut envisager statistiquement une loi de distribution de la charge Q collectée (Q équivalent du bruit). L'écart-type de la distribution est $\sigma_Q = \sqrt{\overline{Q^2}}$ (où Q = 0 signifie qu'aucun signal n'est envoyé à l'entrée du système).

Si au lieu d'envoyer une charge, on détecte des particules d'énergie E, la charge moyenne collectée est :

$\overline{Q} = \overline{\theta e} = \frac{E}{\varepsilon} e$, la loi de distribution reste la même et elle a une forme gaussienne (θ , étant la valeur moyenne de la distribution et ε , l'énergie moyenne nécessaire de création d'une paire (2,9 eV pour Ge) ; l'écart-type est toujours $\sigma_Q = \sqrt{(\overline{Q^2})}$.

Donc la distribution des énergies $E = \frac{\varepsilon}{e} Q$ a un écart-type

$$\sigma_E = \frac{\varepsilon}{e} \cdot \sigma_Q = \frac{\varepsilon}{e} \sqrt{(\overline{Q^2})}$$

La résolution due seulement aux sources de bruit, ou résolution électronique est :

$$R_E = 2{,}36\ \sigma_E = 2{,}36\ \frac{\varepsilon}{e}\ (\overline{Q^2})^{1/2}$$

Exemple : pour un détecteur au germanium ε = 2,9 eV

$$R_E = 4{,}2 \times 10^{19} \, (\overline{Q^2})^{1/2}$$

eV Coulombs

Résolution de l'ensemble du détecteur et de la chaîne électronique : On a vu page 47 que l'écart-type de la distribution des énergies due aux fluctuations statistiques dans le détecteur est σ_E détecteur = $\sqrt{F\varepsilon E}$,
et la résolution (statistique) R_E détecteur = 2,36 σ_E = 2,36 $\sqrt{F\varepsilon E}$

L'écart-type de la distribution des énergies dû à la chaîne électronique est :

$$\sigma_E \text{électronique} = \frac{\varepsilon}{e} \sqrt{\overline{Q^2}}$$

et la résolution R_E électronique = $2{,}36 \, \frac{\varepsilon}{e} \sqrt{\overline{Q^2}}$

Les fluctuations statistiques du détecteur et de l'électronique sont des phénomènes aléatoires non corrélés. On démontre que ces phénomènes se combinent de façon à ce que les variances s'ajoutent.

L'écart-type observé vérifie donc la relation :

$$\sigma^2 = \sigma_E^{\,2} \text{ détecteur} + \sigma_E^{\,2} \text{ électronique}$$

La résolution totale du système sera :

$$R^2_{\text{total}} = (2{,}36)^2 \, \sigma^2 = (2{,}36)^2 \, (\sigma_E^{\,2} \text{ détect} + \sigma_E^{\,2} \text{ électr})$$

où $R^2_{\text{totale}} = R_E^{\,2}$ détecteur + $R_E^{\,2}$ électronique.

b - 2) Autres éléments de la chaîne d'analyse

- Le bloc-mémoire (B.M.) : les nombres sont stockés et classés dans ce bloc-mémoire comprenant 4096 canaux d'une capacité de 10^6 coups par canal. Dès que l'enregistrement du spectre dans le B.M. est fini, le transfert sur bande magnétique est déclenché par l'horloge de pilotage. Le chassis de commande KB120 ajoute au début de chacun des blocs le numéro correspondant du spectre, affiché sur un écran du KB 120.

- Le codeur d'amplitude : pour éviter l'empilement de deux impulsions proches, on est amené à fermer l'entrée du codeur durant le temps nécessaire au stockage de chaque impulsion. Pendant ce temps de fermeture, certains photons γ ne sont donc pas comptés : c'est le "temps mort".

temps réel = temps actif + temps mort.

- Horloge de temps actif : cette horloge permet de prédéterminer le temps actif de comptage. (Modèle spécial construit au laboratoire sur les plans de M. Rosenbaum).

On calculera donc une correction pour ramener tous les échantillons à un temps mort nul (fonction DEADCOR).

3) - Efficacité du détecteur.

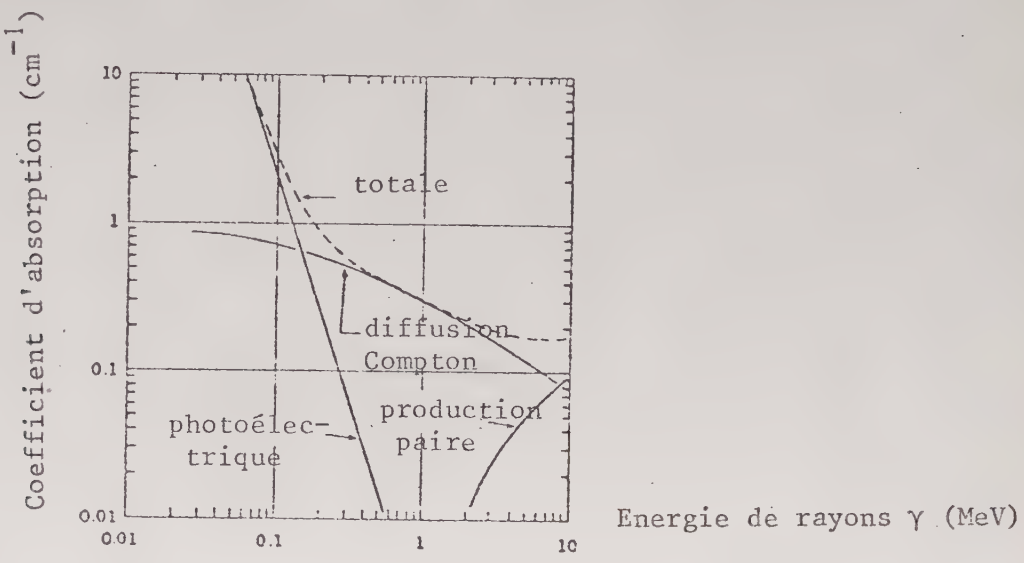


Figure 12

Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le germanium.

La figure ci-dessus montre qu'une épaisseur d'un centimètre de germanium absorbe à peu près 90% des photons de 100 keV.

En radioactivité β la gamme d'énergie γ s'étend de 0 à 2 MeV en général et exceptionnellement jusqu'à 5 MeV.

Dans le tableau suivant on compare l'efficacité des pics d'absorption totale des détecteurs Ge(Li) de forme coaxiale de volume 85 cm^3 et 30 cm^3 avec un détecteur de Na I (Tl) de volume 2 x 2 pouces.

Energie (MeV)	0,5	1,0	2,0	3,0
85 cm^3 Ge(Li)	12,2	5,6	3	2,3
30 "	12	5	2	-
2 x 2 pouces Na I (Tl)	25	10	5	3,5

Tableau 12 : efficacité du pic d'absorption totale en (%) d'après HENCK et al (Réf. 30).

Le rapport pic sur absorption totale (PAT) du détecteur Ge(Li) est petit comparé à celui du détecteur à scintillation.

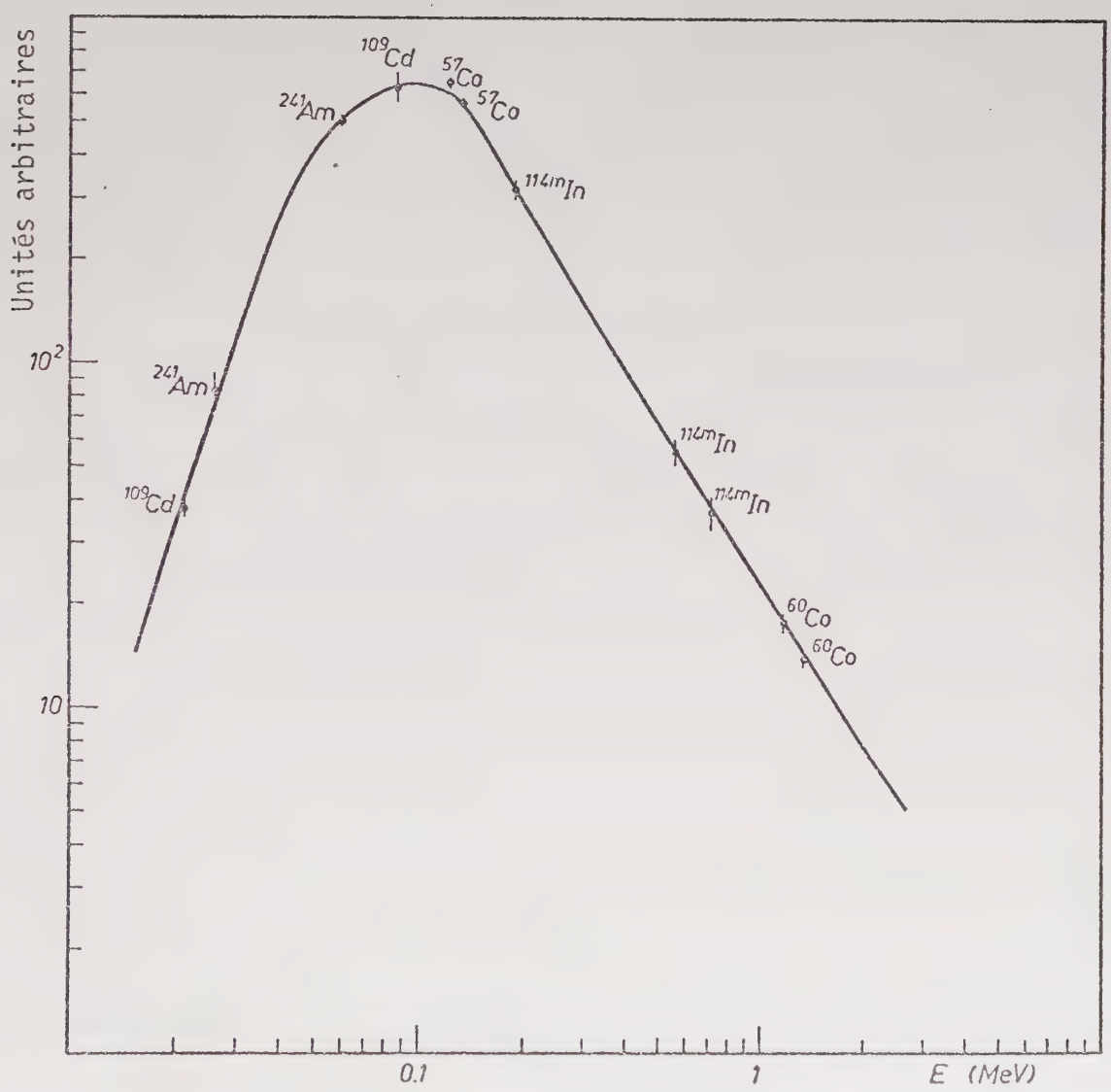


Figure 13

Courbe d'efficacité du détecteur.

$^{60}Co^{II}$ → 7 %

Considérons le rapport de la hauteur du pic d'absorption totale sur la hauteur du fond Compton (hp/hc). On appelle figure de mérite pour un détecteur, le rapport $\frac{hp}{hc}$ / résolution.

Si l'on compare les jonctions de grand volume qui sont à l'heure actuelle disponibles jusqu'à 200 cm^3, avec les jonctions plus petites de volume 20 - 40 cm^3, on trouve que la figure de mérite n'est pas énormément modifiée à cause de la grande capacité du détecteur.

L'efficacité du pic de double (PDE) et simple (PSE) échappement dépend essentiellement du détecteur et de son rapport surface/volume. A partir d'une énergie de 2 MeV et jusqu'à 4 MeV, le pic de double échappement devient plus important que le pic d'absorption totale et il complique considérablement les spectres. Nous utilisons cette particularité pour la mesure du calcium avec le pic de double échappement du rayon γ de 3,07 MeV (prot. 4) (Fig. 14, E. SOMORJAI,1975 - Réf. 31). Il faut remarquer que le rapport de l'efficacité du pic de simple échappement sur l'efficacité du pic de double échappement est constant pour un détecteur et indépendant de l'énergie de transition. Cette valeur est proportionnelle à la probabilité d'absorption de l'énergie totale d'annihilation d'un photon de 511 keV isotropiquement émis dans le volume du détecteur.

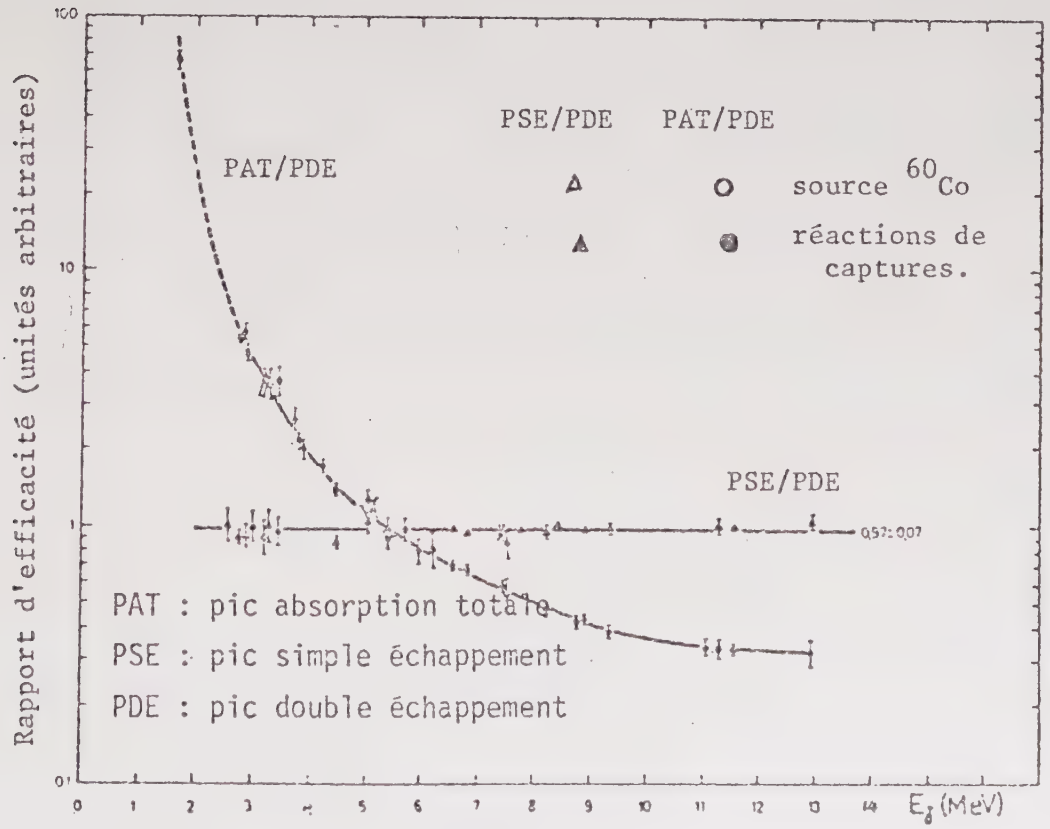


Figure 14

Rapports d'efficacité : PAT/PDE et PSE/PDE sont mesurés pour un détecteur de Ge(Li) de volume 100 cm^3 (E. SOMORJAI, 1975, Réf. 31).

L'efficacité d'un pic d'échappement ne peut pas continuer à augmenter indéfiniment avec l'énergie des rayons γ. L'efficacité de détection du pic d'échappement commence à plafonner à partir de 5 à 7 MeV.

F - ANALYSE DES ERREURS

Le comptage de radioactivité introduit des erreurs statistiques sur le résultat d'analyse. On prend comme valeur approchée de l'erreur statistique de comptage la racine carrée de n où n est le nombre total des coups.

Pour des pics très intenses comme celui du scandium dans notre protocole expérimental n° 7, l'erreur statistique est de l'ordre d'un pour mille ; pour les éléments moins favorables (Mg, Ir) cette erreur peut être beaucoup plus importante et va parfois jusqu'à enlever toute signification à une mesure isolée.

Les autres erreurs doivent être corrigées avec la reproductibilité de toutes les conditions d'irradiation neutronique et des instruments de mesure. Ce sont des erreurs contrôlables et finalement il faut citer les erreurs qui proviennent du bruit de fond.

1) - Erreurs systématiques dans l'analyse absolue.

On peut calculer l'activité induite dans un élément après un temps d'irradiation (t_i) par l'équation $S = N \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_1 t_i})$ (page 22)

où $$S = \frac{6{,}022 \times 10^{23} m.K}{A} .\sigma \phi (1 - e^{-0{,}693 t_i / T_{1/2}}) \qquad (1)$$

Si $3{,}7 \times 10^7$ = l'activité en millicurie.

Après un temps de repos t, on obtient l'activité induite par l'équation suivante :

$$S' = S_e^{-\lambda_1 t} = S\, e^{-0{,}693 t / T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$= demi-vie du radioisotope formé.

Dans le cas plus complexe où par activation on obtient un descendant radioactif, on utilise d'autres équations (page 23).

Puisque dans le réacteur EL_3 plus de 99% des neutrons sont thermiques : $\phi = \phi_{th}$ ($\phi_{th} \sim \phi_{réacteur}$) et la section efficace (isotopique) : $\sigma = \sigma_{th}$.

Après le calcul de l'activité induite, l'équation ci-dessus (1) permet d'obtenir les masses des éléments présents dans l'échantillon. Dans le cas de l'analyse par activation "absolue" on obtient cette valeur avec beaucoup de précision. Cependant, quelques paramètres sont a priori donnés :

- la valeur absolue du flux thermique ; sa précision d'après D.J. HUGHES et al (Réf. 32) est de l'ordre de 5%, trop imprécis pour nos mesures.

- la valeur du rapport du cadmium : rapport du flux sous cadmium et sans cadmium. Pour la mesure de ce rapport la valeur absolue du flux de neutrons thermiques est indispensable ; la précision estimée d'après CALI et al (réf.33) est de l'ordre de 2%.

- le temps d'irradiation : ce facteur est important pour l'irradiation courte, la précision étant de deux secondes, et en relatif, selon le temps choisi.

- la demi-vie ($T_{1/2}$ période) : l'erreur moyenne $\pm \sim 2\%$ si, 5 jours < $T_{1/2}$ < 10 jours ; ± 3% si, 15 jours < $T_{1/2}$ < 60 jours et ± 11% si,0,5 années < $T_{1/2}$ < 4 années avec l'exception ^{60}Co ± 0,7%.

- Le schéma de désintégration, où se trouvent les coefficients de conversion interne e^-/γ et les rapports d'embranchement... (l'erreur varie de ± 5 jusqu'à ± 50%).

- la section efficace d'activation thermique de l'ordre de ± 5 jusqu'à 30% pour le plus grand nombre des réactions (n,γ)

- l'efficacité du détecteur fonction de l'énergie des rayons γ : l'erreur va de ± 1,5% à ± 4,5%.

En pratique, avec une méthode relative d'analyse par activation on peut éliminer ces incertitudes inhérentes à la méthode absolue. On irradie une masse (ms) connue de l'élément qu'on veut déterminer comme moniteur de flux avec une masse (me) d'échantillon.

Par le rapport des activités de l'échantillon inconnu (E_e) et celle de l'étalon (E_s), ramenées à la même date, on obtient la masse (me) d'échantillon, ms/me = As/Ae, à condition que tous les autres paramètres (σ, ϕ, K, R) soient identiques et qu'on ait fait les corrections pour les réactions secondaires. Si ces conditions ne sont pas remplies, nous allons voir quel est l'ordre de grandeur des erreurs possibles. Nous verrons (page 59) à propos du dépouillement automatique (programme NEWT), les options du programme et les sous-programmes qui ont été utilisés pour les diverses corrections.

2) - Sources des erreurs pour la méthode comparative

a) Anomalie dans les abondances isotopiques des éléments

L'abondance isotopique de certains éléments varient d'une région à l'autre ; par exemple, il y a des variations naturelles de quelques pour cents dans l'abondance isotopique relative des échantillons de ^{48}Ca de diverses origines géologiques. On peut avoir ainsi des anomalies sur les rapports isotopiques des éléments Ar, Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Hf, Os, Tl, Pb.

b) Erreur due à la variation du flux

La source principale d'erreur est due à ce que l'échantillon et l'étalon ne sont pas exposés au même flux de neutrons $\phi_e \neq \phi_s$:

(1) variation du flux de neutrons en fonction du temps. Pour cette raison, les étalons et les échantillons sont irradiés simultanément et dans un petit espace, où l'on a vérifié que les variations spatiales du flux sont assez faibles (< 0,5%).

(2) Variation du flux en fonction de la position de l'irradiation. Pour cela nous avons mis les échantillons et les étalons dans une capsule qui a garanti leurs positions et la capsule bien centrée dans une navette normalisée et adaptée au système de transfert pneumatique, entre laboratoire et réacteur. Dans le corps d'un réacteur avec modérateur de graphite, le flux de neutrons varie lentement avec la distance, (maximum 0,5%/cm). Près du réflecteur, cette variation est de l'ordre de 2-3%/cm. Nous donnons au chapitre IV les résultats de nos expériences sur l'homogénéité spatiale du flux.

Dans le corps du réacteur avec modérateur d'eau, le gradient peut atteindre jusqu'à 10%/cm. Parfois, si l'échantillon est situé près d'un autre échantillon, qui est un absorbant de neutrons thermiques, cela peut créer une énorme erreur qui peut aller jusqu'à plus que 10%.

Un autre facteur qui peut causer la variation du flux est la variation du coefficient d'atténuation des neutrons par les différents matériaux d'emballage. Ce facteur est constant pour nous car nous utilisons les mêmes matériaux dans toutes les irradiations pour les étalons et la série d'échantillons correspondante.

c) Erreurs dues aux variations de la géométrie de comptage :

Les variations axiales sont de loin les plus sensibles. La distance entre échantillon et détecteur doit être reproductible au 1/100 mm. En effet,

pour 1/10 mm de variation, on observe une variation de $\sim$ 1%.

Les variations latérales sont moins critiques. Cependant, au laboratoire de Berkeley, F. ASARO a observé au moment de la mise en service du passeur automatique d'échantillons qu'une erreur résiduelle de l'ordre de 0,6% d'origine inconnue, se réduisait à 0,4%. Cette variation peut être attribuée aux légères différences de position des sources, par rapport au détecteur, quand elles sont mises en place manuellement.

Nous sommes sur le point de mettre en service un passeur d'échantillons automatique projeté et réalisé par MM. ARNOLD et CHARLET au laboratoire. Nous en espérons une amélioration de reproductibilité.

3) - Réactions nucléaires secondaires

Réactions n,p et n,α : des réactions aux neutrons rapides présentant des sections efficaces en général de deux ordres de grandeur en dessous des captures, peuvent apporter toujours sur des éléments majeurs, une contribution non négligeable dans la gamme de précision que nous nous sommes fixée. Dans la pratique, c'est seulement des réactions (n,p) et (n,α) qui vont y contribuer plus ou moins selon le degré de thermalisation des neutrons.

On trouve certains isotopes formés de part et d'autre de la zone de stabilité par capture radiative. Par exemple, ^{153}Eu provient à la fois de ^{153}Gd (β+) et ^{153}Sm (β-). Dans la pratique, les quelques cas rencontrés n'interviennent pas, soit à cause des périodes très différentes, soit à cause des éléments qu'on ne détecte pas (gaz rares), soit à cause des abondances naturelles ou des sections efficaces très petites.

Les valeurs du rapport du flux rapide/thermique et $\sigma(n,\gamma)$, $\sigma(n,p)$, $\sigma(n,\alpha)$, sont données. Ainsi on peut obtenir le rapport de deux activités pour deux éléments aboutissant au même isotope final.

$$\frac{S'}{S} = \frac{A\ K'\ \phi\ \sigma(n,X)}{A'\ K\ \phi_{th}\ \sigma(n,\gamma)} \qquad (X = p, \alpha...)$$

Exemple : Calculons le rapport des activités de ^{64}Cu, produites respectivement à partir d'un gramme de zinc naturel et d'un gramme de cuivre naturel.

^{64}Zn (n,p) ^{64}Cu, K' = 0,489, $\sigma(n,p)$ = 39 mb

ϕ = le flux moyen de fission (on a le rapport de $\frac{\phi}{\phi_{th}} = \frac{1}{10^4}$)

A'= 65,17

^{63}Cu (n,γ) ^{64}Cu, K = 0,691, $\sigma(n,\gamma)$ = 4,3 mb A = 63,54

$$\frac{S'}{S} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

On voit qu'avec un réacteur aussi thermalisé que EL_3 la teneur de ^{64}Cu formé par la réaction (n,p) sera extrêmement faible, c'est-à-dire de l'ordre de $6,3 \times 10^{-6}$%, donc pratiquement négligeable.

G - ADAPTATION DU PROGRAMME NEWT

Le programme NEWT, 350 kilomots d'instructions, que nous avons employé pour la spectrométrie γ, analyse les spectres et calcule, après des corrections et contrôles sur la bonne marche de l'expérience, les compositions des différents éléments obtenus. Ces éléments diffèrent selon chaque protocole expérimental qui groupe les périodes voisines (voir page 36).

Le programme NEWT est explicité par le schéma de principe (p. 60) qui montre les fonctions des principaux sous-programmes. Après de nombreuses expériences qui ont entraîné des modifications successives, ce programme a été adapté à l'ordinateur CDC 6600 de la Faculté des Sciences de Paris. Un premier objectif était d'obtenir des résultats significatifs par cette méthode, mais le but de notre recherche et ce qui constitue l'objectif majeur, est à la fois un important progrès en précision et l'introduction de l'étude statistique, deux exigences menant à une complète automatisation de l'expérience et du traitement des données, pour permettre un débit d'échantillons suffisant.

A part quelques cas d'interférences complexes (Yb, Zn) présentant encore des paramètres qui restent à ajuster, nous sommes parvenus à exploiter régulièrement le programme NEWT, avec des précisions qui ne sont plus limitées que par nos conditions d'irradiation et de comptage, mais où les difficultés informatiques ont toutes été résolues.

Le schéma d'ensemble du travail expérimental tel qu'il est organisé actuellement est donné sur la figure 16, page 61.

1) - Dépouillement automatique, contrôles et corrections : le programme NEWT.

Après l'expérience, nous disposons d'une bande concernant les spectres de rayons gamma enregistrés en cours d'analyse.

Le dépouillement suit assez fidèlement la méthode exposée :
- l'intensité d'une raie est proportionnelle à la teneur de l'isotope activé
- le rapport de teneur à un étalon de composition connue est donc fourni par le rapport d'intensités de l'échantillon et de l'étalon, toutes corrections de décroissance effectuées.
- Parallèlement est calculée l'incertitude statistique de comptage. L'intégration des pics et le calcul d'erreur se fait dans le sous-programme AREA qui appelle d'autres sous-programmes pour différentes corrections, s'il y a lieu :

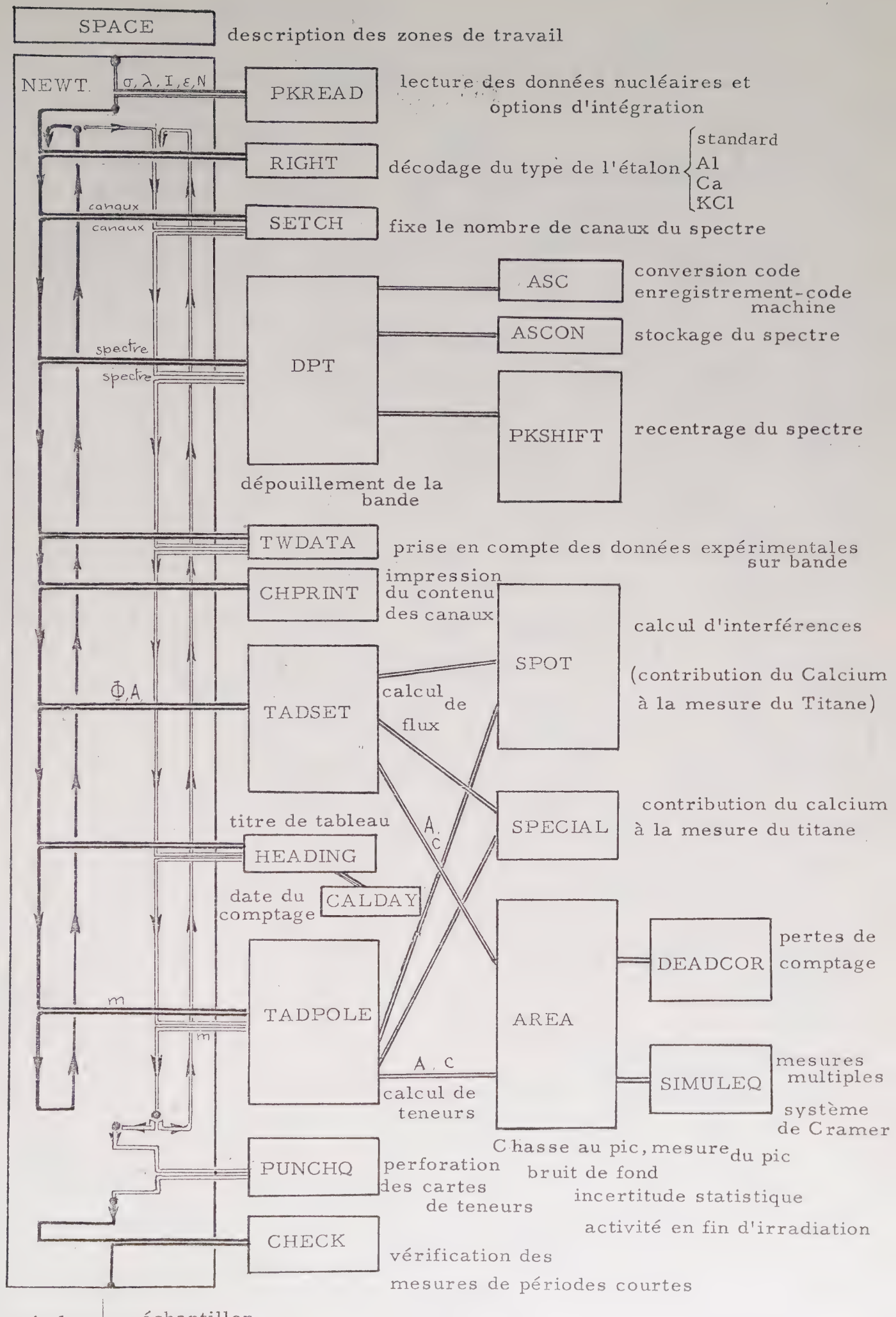
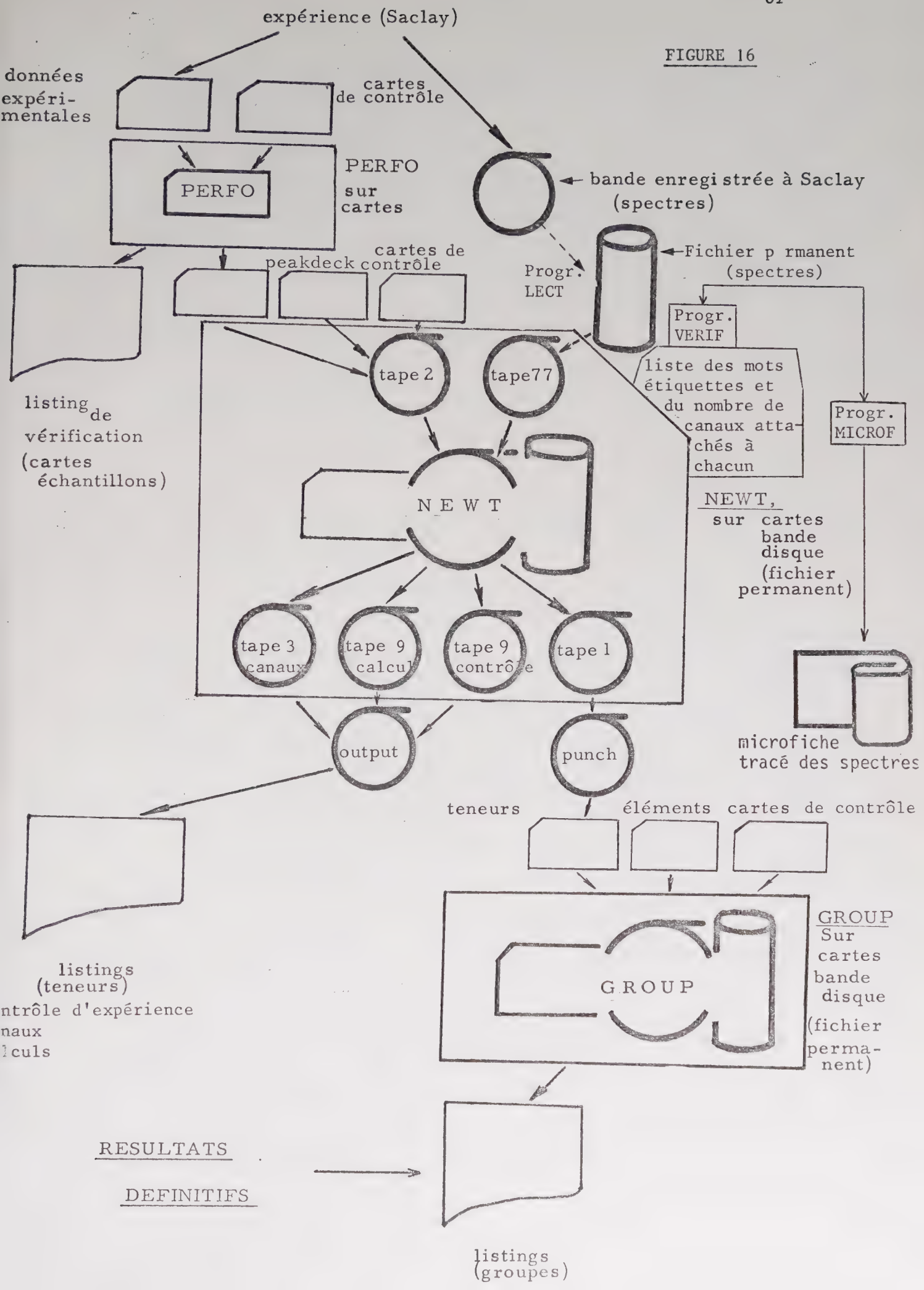

SPACE
description des zones de travail
NEWT
σ, λ, I, ε, N
PKREAD
lecture des données nucléaires et options d'intégration
RIGHT
décodage du type de l'étalon
standard
Al
Ca
KCl
canaux
canaux
SETCH
fixe le nombre de canaux du spectre
ASC
conversion code enregistrement-code machine
ASCON
stockage du spectre
spectre
spectre
DPT
PKSHIFT
recentrage du spectre
dépouillement de la bande
TWDATA
prise en compte des données expérimentales sur bande
CHPRINT
impression du contenu des canaux
SPOT
calcul d'interférences
(contribution du Calcium à la mesure du Titane)
Φ, A
TADSET
calcul de flux
titre de tableau
A, C
SPECIAL
contribution du calcium à la mesure du titane
HEADING
date du comptage
CALDAY
m
m
TADPOLE
AREA
DEADCOR
pertes de comptage
A, C
SIMULEQ
mesures multiples
système de Cramer
calcul de teneurs
Chasse au pic, mesure du pic
bruit de fond
incertitude statistique
activité en fin d'irradiation
PUNCHQ
perforation des cartes de teneurs
CHECK
vérification des mesures de périodes courtes
étalon
échantillon

FIGURE 16


expérience (Saclay)
données expéri- mentales
cartes de contrôle
PERFO
PERFO sur cartes
bande enregistrée à Saclay (spectres)
cartes de peakdeck contrôle
Progr. LECT
Fichier permanent (spectres)
Progr. VERIF
liste des mots étiquettes et du nombre de canaux attachés à chacun
Progr. MICROF
tape 2
tape77
listing de vérification (cartes échantillons)
N E W T
NEWT, sur cartes bande disque (fichier permanent)
tape 3 canaux
tape 9 calcul
tape 9 contrôle
tape 1
output
punch
microfiche tracé des spectres
teneurs
éléments
cartes de contrôle
GROUP
GROUP Sur cartes bande disque (fichier permanent)
listings (teneurs)
ntrôle d'expérience
naux
lculs
RESULTATS DEFINITIFS
listings (groupes)

DEADCOR pour les pertes de comptage et SIMULEQ pour les contributions de chevauchements multiples.

a) Le traitement

- Recherche des pics : la raie recherchée d'un isotope est caractérisée par une énergie précise, et devrait donc apparaître à un emplacement fixe sur les différents spectres, pour un réglage donné de la chaîne d'analyse. En fait, des dérives électroniques peuvent provoquer un léger déplacement du pic à rechercher. Avant l'analyse des spectres, le programme permet en deux étapes de repérer exactement cette position.

- Corrections globales :

On détermine le milieu de la largeur d'un pic facilement décelable :

- bien isolé
- assez intense
- de faible décroissance au cours des comptages
- présentant de bonnes caractéristiques géométriques.

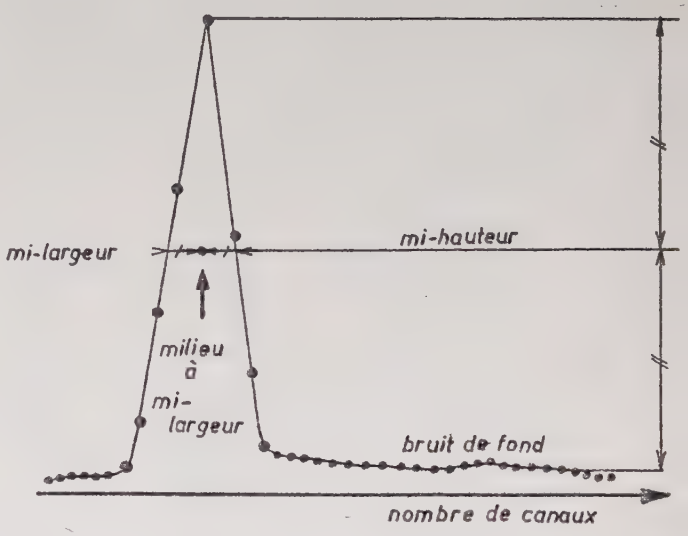


Figure 17

On utilise généralement les pics de ^{56}Mn ou ^{24}Na pour les périodes moyennes (protocole 5) et ^{60}Co pour les périodes longues.

Pour les périodes courtes, on ne mesure que quelques pics bien isolés : la chasse au pic sera suffisante.

Par translation de tout le spectre, on vient faire coïncider le point avec une valeur fixée.

En recentrant ainsi tous les spectres comparés à un étalon, on corrige une éventuelle dérive. C'est le rôle du sous-programme PKSHIFT.

- Corrections individuelles :

On peut alors rechercher chaque pic dans un intervalle beaucoup plus étroit, pour distinguer le chevauchement entre les raies caractéristiques des différents éléments. Cette chasse au pic s'effectue au début de la fonction AREA.

- Calcul du nombre de coups sous un pic :

Pour mesurer l'intensité d'un pic, on fait la somme du contenu d'un nombre de canaux fixé. Il faut retrancher à chaque somme brute la contribution du fond Compton (voir figure 18).

Pour l'évaluer, on fait une moyenne des valeurs du fond mesuré autour du pic (pour les différentes options, voir annexe 1).

- Calcul de l'activité en fin d'irradiation :

Le nombre de coups comptés sous un pic se mesure par intégration de l'activité γ pendant le temps de comptage (voir page 55)

$$C_\gamma = S' \frac{1 - e^{-\lambda_1 t_c}}{\lambda_1} \times R_{\gamma\Omega}$$

t_c = Δt le temps de comptage

S' = activité après le temps de repos (t)

$R_{\gamma\Omega}$ = efficacité de comptage pour l'énergie γ considérée et pour la géométrie de comptage.

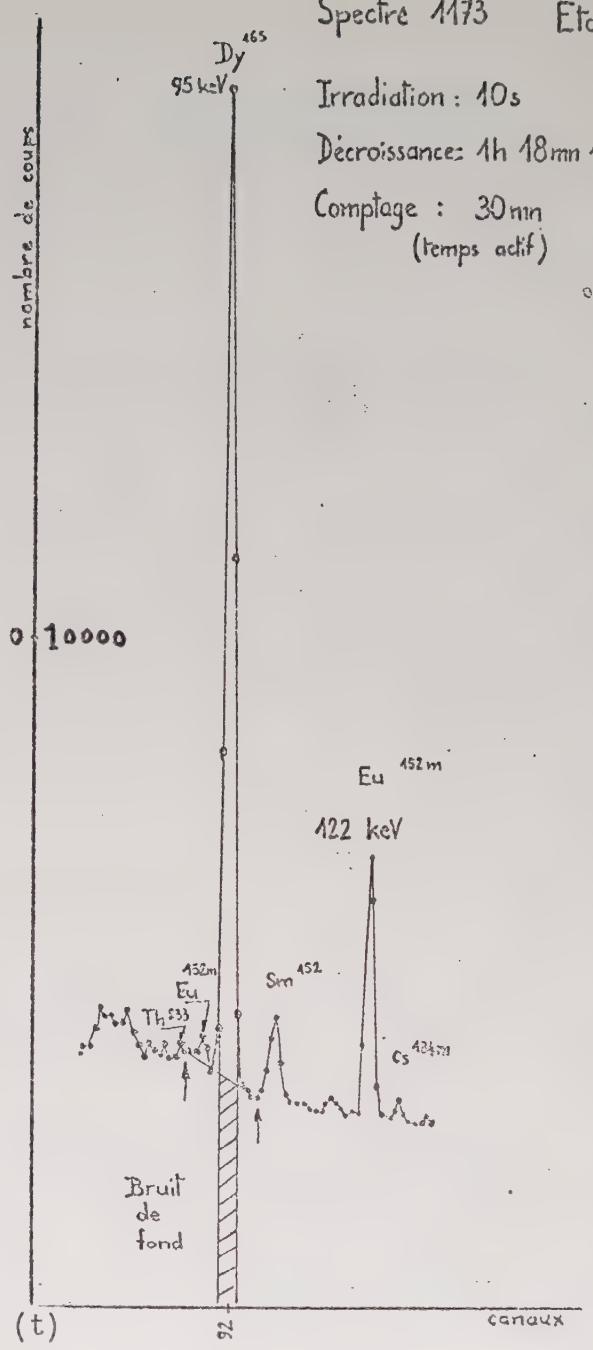


Figure 18

Si on tient compte du temps mort et des pertes de comptage (voir DEADCOR, p. 75)

C = C_γ mesuré X α

α = coefficient de correction.

L'activité à la fin d'irradiation (E) est :

$$S = S' e^{\lambda_1 t}$$

ou :

$$S = \left(C \cdot \frac{1}{R_{\gamma\Omega}} \cdot \frac{\lambda_1}{1 - e^{-\lambda_1 t_c}}\right) e^{\lambda_1 t}$$

Ces calculs sont faits par le sous programme AREA.

- Calcul des teneurs :

Si m_e et m_s sont les masses des éléments dans l'échantillon (à mesurer) et dans l'étalon (connu) et si S_e et S_s sont respectivement l'activité des isotopes dans l'échantillon et dans l'étalon, nous obtenons :

$$m_e = m_s \frac{S_e}{S_s}$$

Si les temps de comptage pour échantillon et étalon sont identiques :

$$\frac{S_e}{S_s} = \frac{C_e}{C_s} \; e^{\lambda_1 (t_e - t_s)}$$

Ce rapport est calculé dans les sous-programme TADPOLE
t_e et t_s sont respectivement les temps de décroissance de l'étalon et de l'échantillon. L'incertitude mesurée par l'écart-type du nombre de coups est :

$\sigma = \sqrt{C}$

C : nombre de coups comptés.

2) - Contrôle de la validité des pics

a) - centrage du spectre : un premier indice d'erreurs possibles est donné par l'importance de la translation qu'a subie le spectre avant l'analyse.

Pour une forte translation, il y aura risque de confusion des pics. Le diagnostic d'écart, calculé dans PKSHIFT, est imprimé au début du tableau des résultats.

b) - Calcul du flux : l'activité (S) de l'isotope est reliée au flux (ϕ) du réacteur par la relation :

$$S = N \cdot \sigma \cdot \phi \; (1 - e^{-\lambda t_i})$$ (voir page 22)

Pour un étalon, le nombre de noyaux (N) de l'isotope est connu. La détermination de ϕ dépend donc de la connaissance de σ et t_i. Ces valeurs sont imprécises car :

- les valeurs de section efficace dépendent de la répartition énergétique du flux, et devraient être mesurées directement,
- l'incertitude relative sur les temps d'irradiation est élevée, particulièrement pour les irradiations courtes, du fait des temps de réponse du système de transfert.

Malgré leur imprécision, les calculs de flux nous permettent :

- de contrôler que les différens étalons, ainsi que les échantillons placés dans une capsule, ont bien reçu la même irradiation,
- d'évaluer directement les teneurs lorsque la teneur d'un élément dans l'étalon est mal connu ou que le pic correspondant est de mauvaise qualité.

Il est intéressant de calculer directement la teneur de l'élément dans l'échantillon grâce à une valeur précise du flux ; valeur calculée d'après un pic de bonne géométrie, pour un isotope mesuré précisément dans l'étalon.

Cependant, pour vérifier la teneur, il faudra refaire une mesure avec un étalon ou un protocole différent et utiliser la méthode comparative.

Les calculs de flux sont faits par le sous-programme TADSET. La valeur du flux calculée pour un élément de l'étalon est comparée à son homologue du 1er étalon analysé. Un message d'erreur est fourni si l'écart est supérieur à 10%.

C'est,avec la comparaison (visuelle) des résultats pour un même spectre, notre deuxième indice d'erreur.

3) - Chevauchements de pics parasites sur un pic mesuré

Les conditions de mesure peuvent être difficiles, particulièrement si la résolution de deux pics est impossible, par exemple : chevauchement entre ^{56}Mn (847 keV) et ^{27}Mg (843 keV),(figure 19).

La part de chaque raie est calculée dans le sous-programme SPOT à partir de la mesure d'une raie auxiliaire.

Si un isotope produit plusieurs raies, le rapport de leur intensité est constant (aux incertitudes statistiques près) tout au long de sa désactivation : nous appelons ce rapport MULT (voir annexe 1).

$MULT = \frac{B_o}{G_o}$: rapport de l'intensité entre 2 γ du même

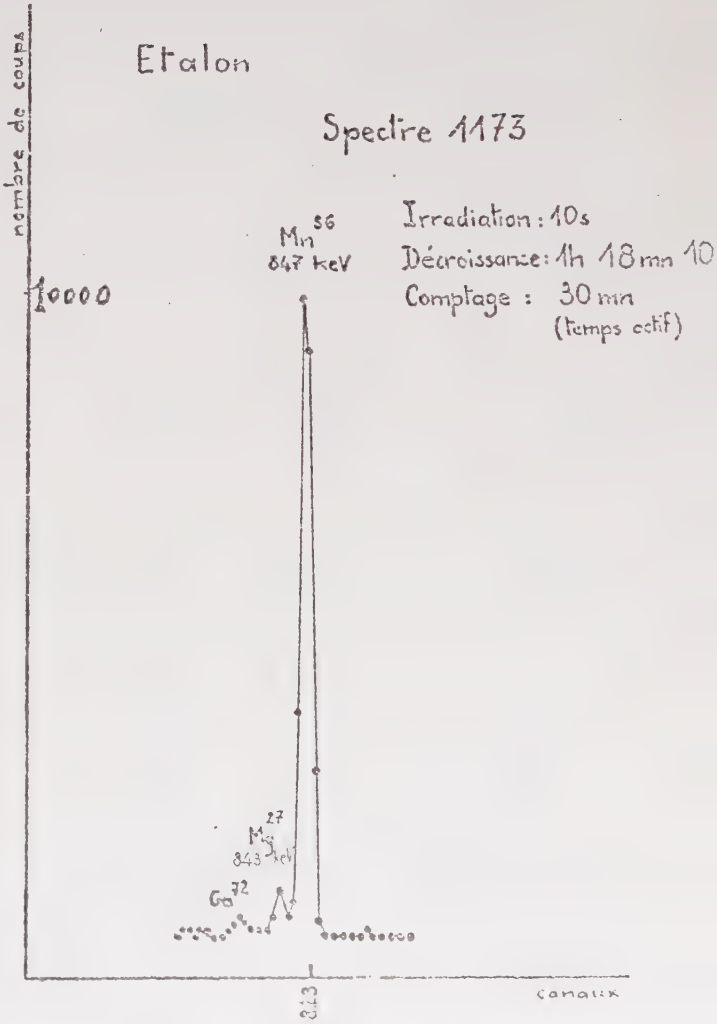


Figure 19

isotope (figure 20). La mesure d'une raie permet ainsi d'évaluer l'autre, quelque soit l'instant de la mesure.

Nous pouvons pour un pic complexe S (figure 20) calculer les parts A et B de chaque raie, ayant le paramètre MULT B = G.MULT, puis retrancher du pic S la contribution de l'élément B :

$$A = S - B = S - G\ MULT.$$

Le pic G doit avoir été préalablement mesuré, lors d'un calcul de teneur. On établit ainsi un ordre de chronologie de dépouillement.

En particulier, si plusieurs isotopes donnent le même produit

Ex = $^{27}Al\ (n,p)\ ^{27}Mg$
$^{26}Mg\ (n,\gamma)\ ^{27}Mg$ (1014 keV),

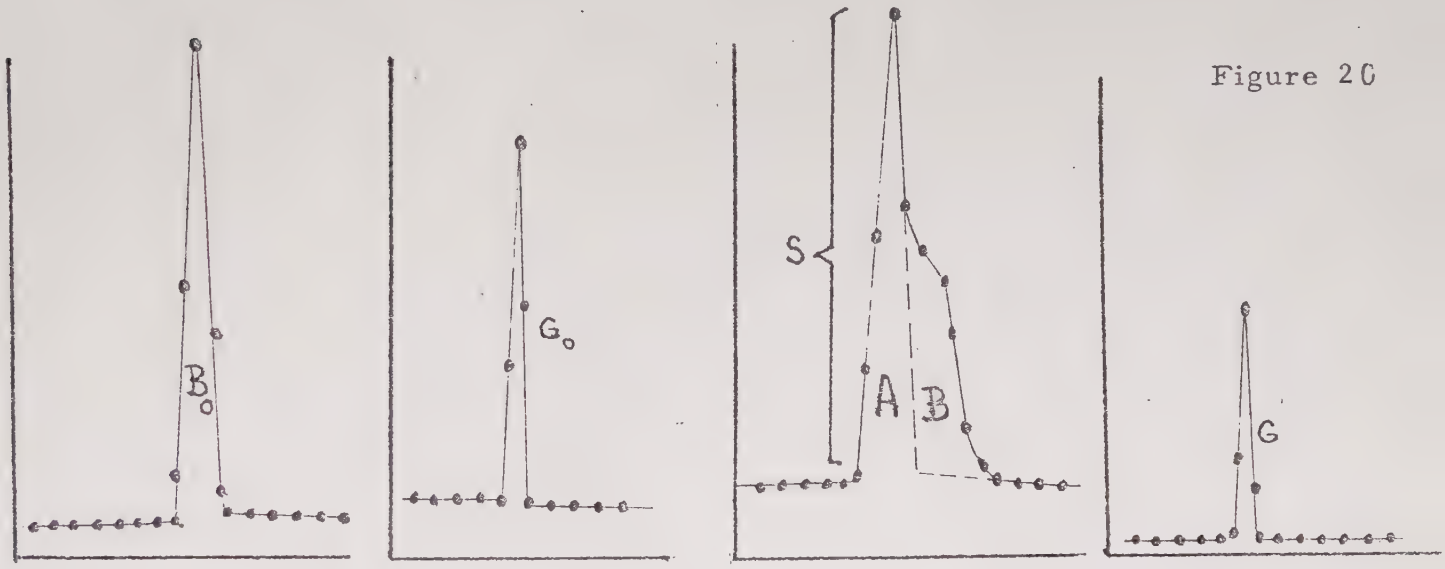


Figure 20

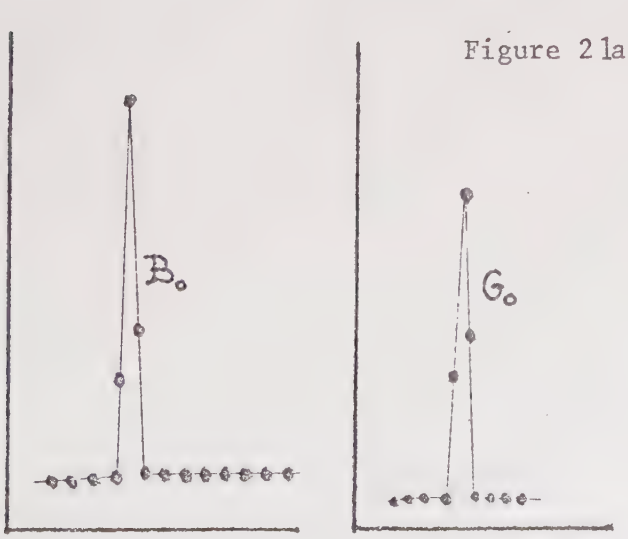


Figure 21a

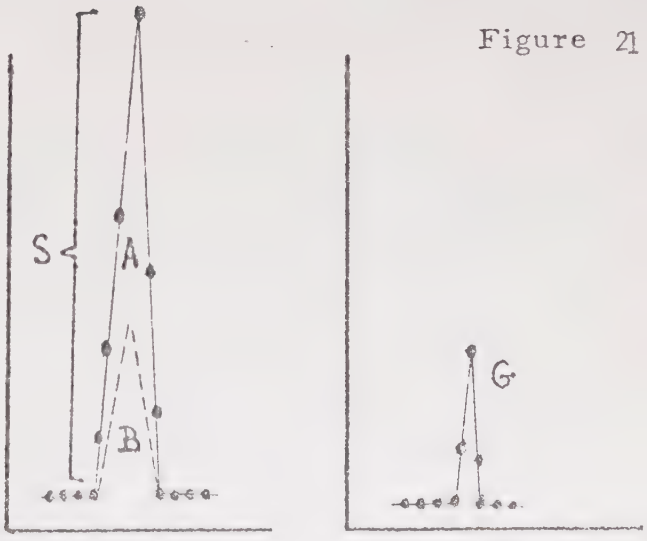


Figure 21b

1) Dans une première expérience, on irradie une feuille d'aluminium de pureté nucléaire. Le pic à 1014 keV est dans ce cas uniquement dû à la désactivation de l'aluminium ; soit B_o. On mesure une autre raie d'aluminium ; soit G_o (à 1779 keV) et on a :

$$MULT = \frac{B_o}{G_o} \qquad \text{(figure 21 a)}$$

2) Pour un échantillon : si S est la mesure du pic à 1014 keV et G la mesure du pic d'aluminium à 1779 keV, on pourra déterminer les parts de l'aluminium (B) et du magnésium (A) dans le pic 1014 keV :

$$B = G \cdot MULT$$
$$A = S - B = S - G.\ MULT \qquad \text{(figure 21 b).}$$

On verra au chapitre IV les résultats des expériences faites pour déterminer ces corrections.

4) - Pertes de comptage

Les réponses de la chaîne de comptage peuvent varier sensiblement en fonction du taux de comptage, entraînant des modifications de toute la configuration du spectre.

Nous avons mentionné les corrections de position :
- globale : translation de tout le spectre (dans PKSHIFT)
- individuelle : chasse au pic (dans AREA).

On constate d'autre part, à taux de comptage croissant :
- un élargissement des pics,
- une perte de nombre de coups sous un pic.

On verra au chapitre IV, les résultats expérimentaux pour le calcul de l'ensemble des corrections et la détermination de la fonction DEADCOR du programme.

5) - Protocoles expérimentaux - Paramètres ajustables

La configuration du spectre dépend étroitement des conditions expérimentales ; or, les valeurs d'intégration et de mesure du bruit de fond sont introduites par cartes (cartes PEAKDECK, voir annexe 1). De nombreuses valeurs doivent être modifiées à chaque changement de conditions expérimentales.

a) Variations d'étalonnage (bloc mémoire)

A chaque modification, nous devons rechercher expérimentalement, par un dépouillement manuel des spectres tracés par un traceur analogique :
- à quel canal apparaît le sommet des pics à mesurer,
- sur combien de canaux ils s'étendent (voir : N présentation de DEADCOR, p. 75
- à quels endroits mesurer le bruit de fond, et l'option de mesure de ce bruit de fond, suivant la position du pic par rapport aux autres pics du spectre.

b) Modification des caractéristiques de l'analyseur

- amélioration de la résolution (préamplificateur refroidi) : à nouveau variation de la largeur des pics et des zones d'intégration,
- l'efficacité de comptage, à chaque énergie, est une caractéristique de l'analyseur. La méthode comparative élimine l'influence de ce facteur. Aussi la mesure fastidieuse des efficacités n'est pas nécessaire pour les pics ne présentant pas de chevauchement. (I. PERLMAN et F. ASARO, réf. 12).

Elle intervient par contre directement dans le calcul de rapport d'intensités des raies d'un même isotope (MULT, p. 65) et donc dans les corrections de chevauchement. Aussi vaut-il mieux mesurer ce rapport directement, comme il est indiqué dans le calcul des pics chevauchant.

H - ANALYSE STATISTIQUE

La nature des objets analysés exige un traitement statistique. La composition d'un objet isolé est sans signification. On ne peut que comparer une composition à une autre prise en référence, qui sera la moyenne d'un groupe de dispersion connue.

Le traitement choisi ici est délibérément simple. Il consiste à mesurer le plus d'éléments possibles et à éliminer ensuite ceux qui présentent une trop grande dispersion. On arrive nécessairement à des groupes ayant des teneurs très caractéristiques, constituant des variables indépendantes. Les calculs de probabilité d'appartenance sont donc simples et les performances de la méthode de mesure sont utilisées au mieux. L'inconvénient est, de négliger indifféremment les dispersions erratiques qui n'apportent que du désordre et les dispersions corrélées qui permettent parfois la discrimination entre deux groupes de composition.

1) - Constitution des groupes de composition.

Le programme "GROUP" calcule la distance euclidienne d'un échantillon à un groupe dans l'espace des teneurs, équivalente à l'écart quadratique moyen. Il calcule également les chances contre l'appartenance de chaque échantillon au groupe. Au départ, on fabrique un très petit groupe (2 à 3 échantillons très semblables) et on fixe un plafond à ces chances contre, pour l'impression du résultat. Le calcul ne conserve que les échantillons très proches du groupe. On remonte un peu le plafond et de proche en proche, on constitue le groupe de référence, en s'arrêtant suivant des critères variables internes et externes, en éliminant les éléments trop dispersés, désignés par le programme.

2) - Comparaison des échantillons aux groupes de référence. Critères d'exclusion en statistique

On reprend la démarche élément par élément en calculant pour les éléments restant les écarts les plus probables dans un échantillon donné. On définit ainsi un critère d'exclusion, fonction du nombre d'éléments, les probabilités d'appartenance décroissant très rapidement quand l'écart sur un élément augmente.

3) - Dilution

On rencontre parfois (F. WIDEMANN et al (1975) - Réf. 34), des échantillons s'écartant pour chaque élément dans le même sens par rapport à

la moyenne du groupe. Il peut s'agir d'une variation sur un des éléments majeurs non dosés. Une option du programme permet de minimiser la distance au groupe et de calculer le facteur constant de correction, pour l'ensemble des teneurs mesurées. Des analyses complémentaires permettent d'identifier l'agent diluant.

4) - Autres méthodes de formation de groupes

a) Analyse de grappe : elle représente simplement un moyen de classer les échantillons par affinité (distance), en alignant les échantillons en abscisse par distances croissantes standardisées. On branche en ordonnée deux échantillons plus ou moins hauts suivant leur ressemblance, l'écart maximum servant à cadrer le diagramme. Cette méthode a l'avantage de présenter les groupements sous une forme bien synthétique et facile à interpréter en terme de probabilités. (Réf. 35).

b) Reconstitution des phases argileuses par la méthode de De La Roche :

Il est possible de retrouver la composition d'une argile en phases argileuses élémentaires (illite, montmorillonite, kaolinite, chlorite) qui présentent des compositions définies. Cela reviendrait à un simple changement de variable, s'il n'y avait des minéraux allogènes mélangés (nodules de chaux, quartz, feldspath, etc...). Un choix astucieux de variables permet d'éliminer l'influence de ces minéraux, et de tracer les diagrammes dus à De La Roche (Réf.36) qui permettent l'interprétation des résultats sur les éléments majeurs en termes minéralogiques.

CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces études imaginées depuis longtemps n'ont pu recevoir des applications réelles que récemment avec le développement de méthodes analytiques de précision, permettant la séparation de groupes de composition peu différents, par exemple, dans le cas des argiles.

La fLuorescence X, utilisée en particulier au laboratoire de céramologie de Lyon par l'équipe de M. Picon, a permis de mettre au point un système de détermination de provenances appliqué avec succès aux céramiques sigillées romaines (Réf. 37). D'autres équipes, aux Etats-Unis, ont utilisé l'activation neutronique (SAYRE - Réf. 38, GORDUS - Réf. 39) que l'équipe de I. PERLMAN et F. ASARO ont porté à un haut degré de perfectionnement, Réf. 12. M. WIDEMANN, en collaboration avec ce dernier groupe a obtenu de nombreux résultats (1972, Réf. 40 - 1975, Réf. 34).

Depuis trois ans, travaillant avec lui en équipe, j'ai contribué à mettre au point les programmes, les méthodes de préparation d'échantillons et les protocoles expérimentaux, de plus ou moins loin inspirés des méthodes utilisées au laboratoire Lawrence de Berkeley.

Les différences de réacteurs, le flux dix fois plus élevé à EL_3, et très différent en distribution d'énergie, le dispositif d'acquisition des spectres, plus simple et surtout, les différences d'ordinateurs, ont demandé un long travail d'adaptation et de mise au point avant de permettre des analyses précises.

Certains de ces travaux qui ont nécessité de nombreux essais expérimentaux : optimisation des masses d'échantillons, des temps et des flux d'irradiation, des temps et des géométries de comptage, réglages électroniques, essais pour établir les protocoles expérimentaux, ne seront plus mentionnés

dans ce chapitre, bien qu'ils représentent certainement un travail investi bien supérieur à celui qui a produit des résultats publiables.

En ce qui concerne les travaux de mise au point technique, je vais présenter ceux d'un intérêt plus général :

A - Mesure du gradient relatif de flux dans le canal C_2 du réacteur EL_3 de Saclay.

B - Etude des contributions de réactions secondaires sur certains éléments majeurs.

C - Mesure de la perte de comptage dans un ensemble de conditions expérimentales. Détermination des termes du développement de la fonction numérique DEADCOR.

D - Contribution à l'étude d'un nouveau multi-étalon : la diorite DR-N préparée au CRPG (Réf. 41).

Enfin je présenterai une application :

E - Contribution à une étude analytique de provenance de céramiques médiévales. Ce travail est la première étude de provenance entièrement obtenue par notre équipe ; elle fut présentée en 1975 au Congrès international sur l'étude scientifique des céramiques médiévales à Los-Angelès (Réf. 42).

A - MESURE DU GRADIENT DE FLUX POUR UNE SERIE D'ELEMENTS DANS LE CANAL C_2 DU REACTEUR EL_3.

La recherche de précisions de l'ordre du pourcent exige que le moniteur et l'échantillon soient irradiés dans le même flux, ou dans des flux présentant un rapport connu.

Les données sur le gradient de flux n'étant pas disponibles, nous avons dû entreprendre cette étude.

La relation numérique entre l'activité (s) de l'isotope et le flux (ϕ) du réacteur est :

$$S = N \sigma \phi \ (1 - e^{-\lambda t_i})$$

On en déduit la teneur de chacun des éléments activables qui existent dans le moniteur de flux.

La comparaison avec les masses vraies nous conduit à évaluer le flux réel de l'irradiation. Cette démarche suppose, au préalable, la connaissance des sections efficaces des éléments, de l'intensité γ relative

dans les radioisotopes formés et de l'efficacité du détecteur.

Ces données physiques ne sont pas en général suffisamment précises. Le choix d'un étalon multi-éléments réduit considérablement les erreurs introduites par ces données, car il donne autant de déterminations de la valeur du flux qu'il possède d'éléments activables, et même plus, car nous prenons plusieurs déterminations pour de nombreux éléments.

Ces valeurs, basées sur les sections efficaces des tables ne sont généralement qu'indicatives d'un ordre de grandeur. Elles sont cependant très utiles pour vérifier :

- l'égalité d'irradiation des différents étalons (voir sous-programme TADSET dans NEWT). Toute variation > 10% est signalée par ce sous-programme.

- la cohérence des mesures d'intensité à l'intérieur d'un protocole expérimental. Par exemple, dans le protocole n° 8 (périodes = ∿ 1 jour) on mesure le flux d'après deux pics du ^{153}Sm. Le schéma de niveaux étant connu avec précision, on doit, si le traitement est correct, trouver le même flux dans les deux, à moins de 1% près. Sinon, il faut penser qu'une dérive d'électronique a pu faire prendre au programme un pic pour un autre.

Dans le tableau 13 se trouve le calcul de flux de neutrons (dans le réacteur EL_3) et sa variation pour les étalons.

Pour chaque irradiation, nous avons mis au moins deux étalons (en haut et en bas) dans la capsule où l'on place les échantillons.

Ces deux étalons montrent une variation de flux vers le bas inférieur à 0,8%. L'observation a été faite pour chaque irradiation par les éléments qui se mesurent le mieux (Exemple : ^{24}Na, ^{56}Mn ...)

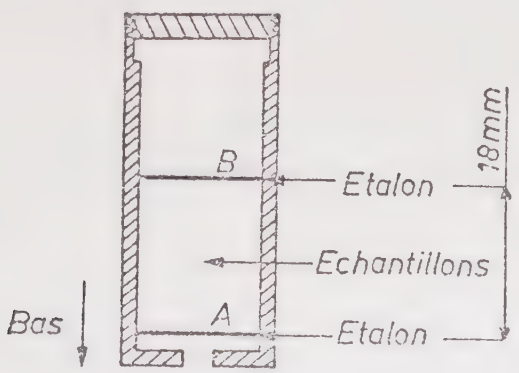


Figure 22

Numéro de BOMB protocole 5	* PILL	échantillon situé	Elément considéré	Flux calculé	Variation de flux en %
917/5	A	Bas	^{24}Na	$(5,357 \pm 0,148)10^{13}$	0,71 %
"	B	Haut	"	$(5,138 \pm 0,140)10^{13}$	
"	A	Bas	^{56}Mn	$(5,138 \pm 0,106)10^{13}$	0,80 %
"	B	Haut	"	$(5,095 \pm 0,122)10^{13}$	
917/7	5	Bas	^{24}Na	$(5,456 \pm 0,148)10^{13}$	0,51 %
"	6	Haut	"	$(5,428 \pm 0,142)10^{13}$	
"	5	Bas	^{56}Mn	$(4,979 \pm 0,106)10^{13}$	0,60 %
"	6	Haut	"	$(4,959 \pm 0,121)10^{13}$	

* PILL : numéro d'échantillons.

TABLEAU 13

B - ETUDE DES CONTRIBUTIONS DES REACTIONS SECONDAIRES

1) - $^{27}Al(n,p)^{27}Mg$

Intervenant dans la mesure du magnésium (réaction $^{26}Mg(n,\gamma)^{27}Mg$) : d'un intérêt un peu académique étant donné la mauvaise précision sur la mesure du magnésium. Plus intéressante, est la réaction :

2) - $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$

Intervenant dans la mesure très précise du sodium (réaction $^{23}Na(n,\gamma)^{24}Na$) par la production commune de ^{24}Na.

Pour mesurer les contributions, nous avons, dans trois expériences, irradié des feuilles d'aluminium accompagnées de deux étalons (protocoles 4 et 5).

3) - On a aussi étudié la contribution de la réaction : $^{28}Si(n,p)^{28}Al$ intervenant dans la mesure de l'aluminium (réaction $^{27}Al(n,\gamma)^{28}Al$, par la production de ^{28}Al.

4) - $^{46}Ca(n,\gamma,\beta)^{47}Sc$

Intervenant dans la mesure du titane (réaction $^{47}Ti(n,p)^{47}Sc$), par la production connue de ^{47}Sc. L'importance de ces corrections provient de la

forte abondance des éléments-cibles, à l'origine de ces réactions (Exemple : Al, jusqu'à 16%).

Indispensables pour les dépouillements d'expériences sur le réacteur Triga de Berkeley, ces corrections ont fait l'objet de mesures particulièrement soignées :

- mesures multiples (dans plusieurs protocoles),
- méthodes de résolution appropriées,
- sous-programmes de calcul réservés (SPOT, SPECIAL, SIMULEQ, CHECK, voir page 60).

Elles constituent un outil très puissant d'analyse, que nous nous attachons à adapter aux conditions particulières de nos expériences : la faible proportion de neutrons rapides dans le réacteur EL_3 bien thermalisé que nous utilisons à Saclay, par rapport au réacteur pulsé Triga, est favorable, en ce que les réactions (n,α) et (n,p) y sont beaucoup moins nombreuses. Les corrections, néanmoins nécessaires, seront d'un ordre de grandeur nettement plus faible. L'étude de l'ensemble des contributions de réactions secondaires se poursuit actuellement.

C - MESURE DE LA PERTE DE COMPTAGE DANS UN ENSEMBLE DE CONDITIONS EXPERIMENTALES - FONCTION DEADCOR.

Au moyen d'un étalon d'intensité, dont l'activité est sensiblement constante (période longue), on peut obtenir des pics assez reproductibles, aux incertitudes statistiques près, lors de différents comptages.

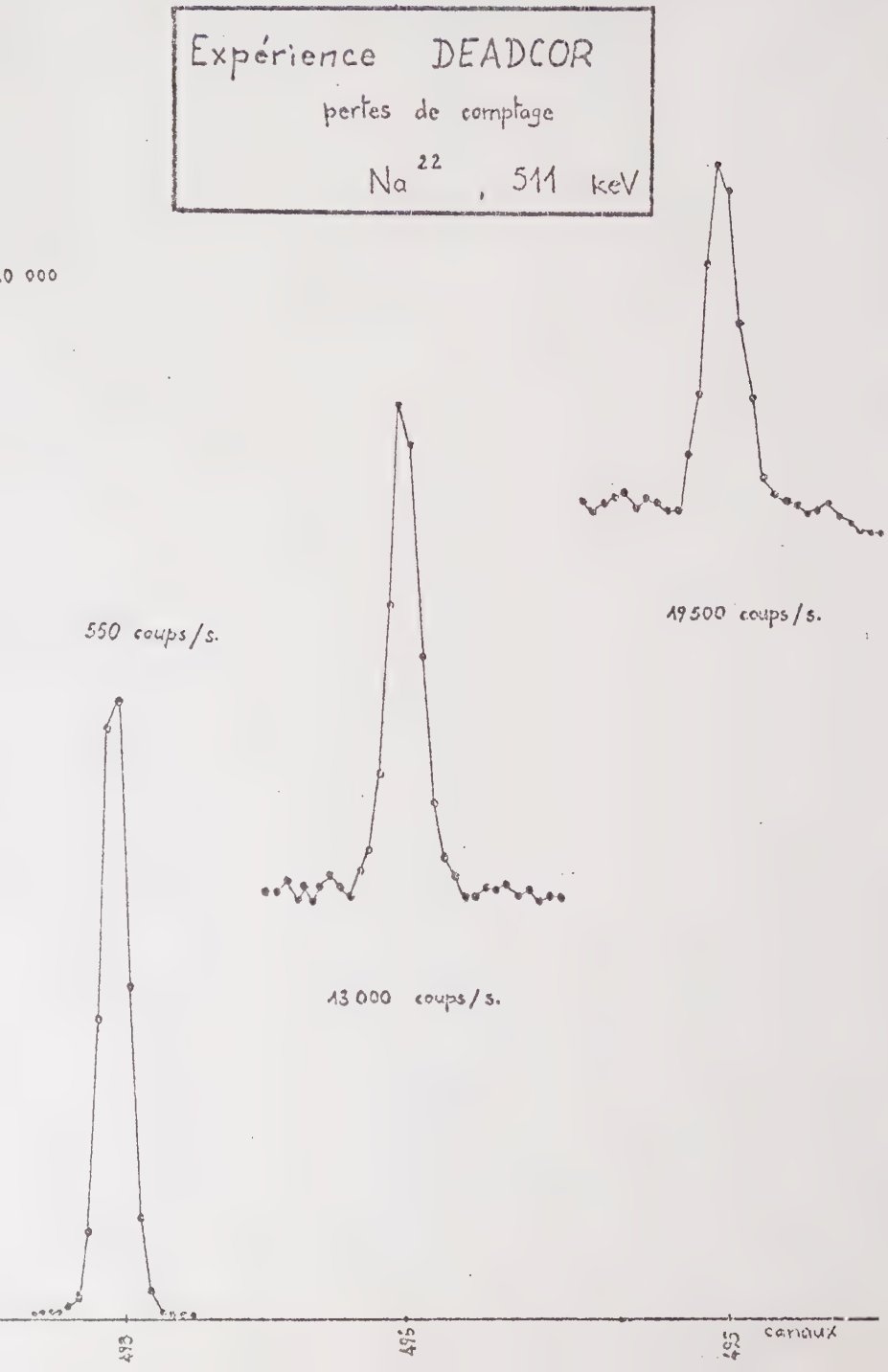
Une deuxième source contenant un isotope différent nous permettra d'augmenter l'émission totale de photons, donc le taux de comptage.

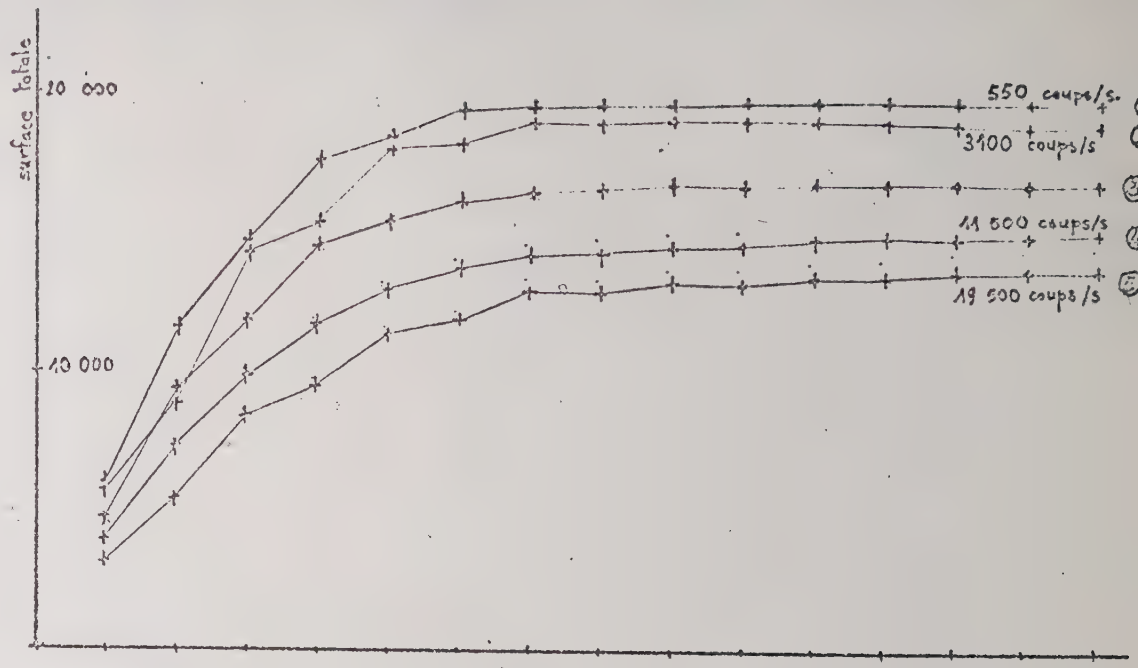
Le nombre de coups réellement mesurés sous le pic, à divers taux de comptage, fait apparaître les pertes (voir figures 23a, 23b). On a vu en effet, que la chaîne (codeur temps-amplitude) est périodiquement bloquée ; or, pour une grande activité, deux coups peuvent se présenter avant blocage de la chaîne :

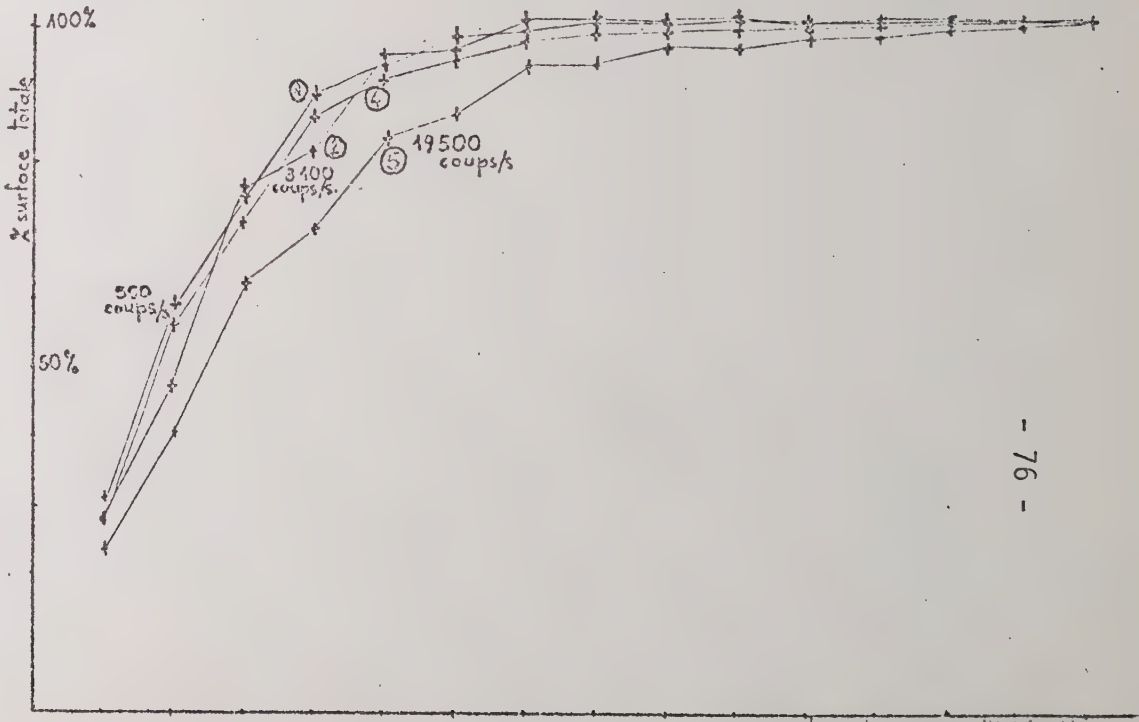
- un seul coup est enregistré, d'où la perte de comptage,
- le codage est perturbé, d'où étalement.

Correction : la fréquence de correction requiert l'utilisation d'une fonction corrective spécifique : DEADCOR. (figure 24).

Figures 23a et 23 b







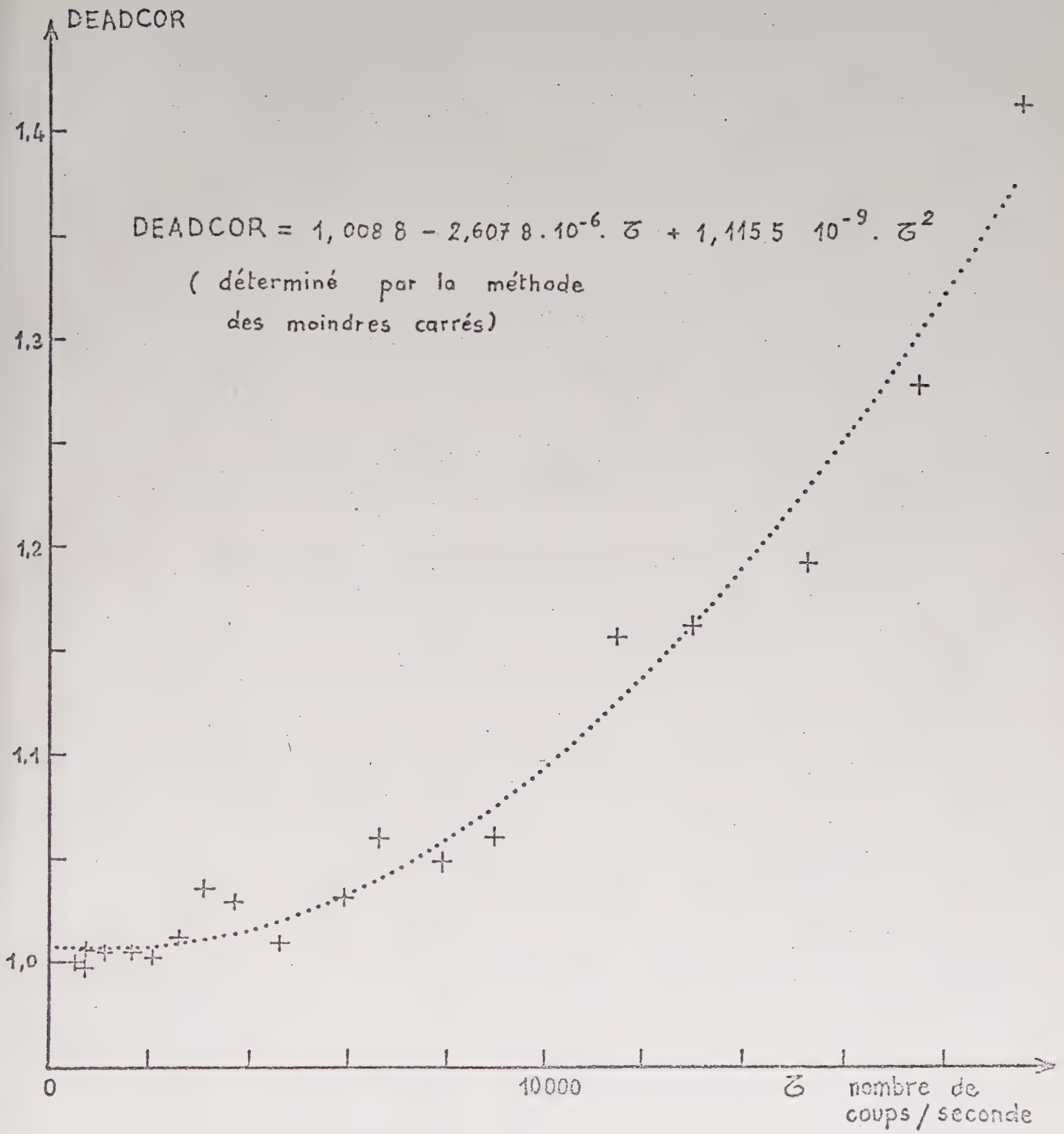

DEADCOR
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
DEADCOR = 1,008 8 − 2,607 8 . 10⁻⁶ . τ + 1,115 5 10⁻⁹ . τ²
(déterminé par la méthode
des moindres carrés)
0
10000
τ nombre de
coups / seconde

Figure 24

- La proportion de pertes varie selon le taux de comptage τ, mais aussi selon la composition du spectre caractérisée par le nombre (N) de canaux sur lequel on somme le pic; aussi une fonction corrective est-elle associée à chaque nombre de canaux d'intégration : N (≡ NCHAN de l'annexe 1)

$$\text{DEADCOR}(N,\tau) = \text{DEADCOR}_N(\tau).$$

On corrige donc la somme du contenu des N canaux par :

$$C = C \text{ mesurée} \cdot \text{DEADCOR}_N(\tau)$$

- La fonction dépend aussi du nombre total de canaux sur lesquels le spectre est enregistré (à même activité totale de source, le temps mort est d'autant plus fort que le nombre de canaux est élevé, et les pertes varient en conséquence).

On devra adapter un réseau de fonction $\text{DEADCOR}_N(\tau)$ à chaque capacité du bloc mémoire (2048, 4096 canaux).

D - CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN NOUVEAU MULTI-ETALON

Au départ, pour contrôler les teneurs obtenues pour notre analyse, (après les modifications que nous avons apportées au programme NEWT pour l'adapter à l'ordinateur CDC 6600 du Centre de Calcul de Physique Nucléaire à Paris), nous avons utilisé l'argile-étalon de Berkeley. Les tableaux du chapitre III donnent la composition de cet étalon, en teneurs d'éléments détectés par l'analyse par activation neutronique et par d'autres méthodes.

Nous avons effectué une recherche sur un nouvel étalon par l'irradiation neutronique : la diorite DR-N du CRPG de Nancy, dans le cadre de la RCP 298 du CNRS, grâce à l'obligeance de M. H. de la Roche (Réf. 41).

Les incertitudes obtenues pour certains éléments sont inférieures à quelques pour cent. Nous verrons quand nous traiterons le dépouillement des résultats quelles sont ces mesures.

Dans le tableau 14 nous comparons les résultats de notre analyse avec ceux d'Asaro et al (Réf. 43) et avec ceux de l'Association Nationale de la Recherche Technique (groupe de laboratoires français) obtenus par différentes méthodes. (Réf. 41).

Notre analyse porte sur 20 échantillons de Diorite DR-N.

Elément	Présent travail A.A.N.	Résultats de Berkeley A.A.N.	Différentes méthodes A N R T
Fe %	7,09 ± 0,06	6,72 ± 0,11	6,97
Na %	2,35 ± 0,06	2,18 ± 0,06	2,22
K %	1,27 ± 0,48	1,0 ± 0,4	1,4
Ti %	0,848 ± 0,012	0,624 ± 0,033	0,665
Mn p.p.m	1638 ± 23	1640 ± 28	1694
Ta	0,52 ± 0,05	0,514 ± 0,034	1
Sc	28,7 ± 1,8	28,6 ± 0,5	31,5
Cs	6,40 ± 0,25	6,20 ± 0,49	14,5
Cr	22 ± 4	32 ± 2	45
Sb	0,48 ± 0,27	0,47 ± 0,14	-
Th	5,69 ± 0,16	5,29 ± 0,19	22
Eu	1,75 ± 0,04	-	-
Tb	0,49 ± 0,10	-	-
Hf	3,63 ± 0,21	3,50 ± 0,26	-
Co	35,13 ± 0,33	34,8 ± 0,8	35

Tableau 14

Les erreurs représentent, non pas l'erreur de mesure, mais la dispersion des résultats (écart-type) qui englobe la dispersion naturelle des teneurs. On devrait en toute rigueur, ajouter l'erreur sur l'argile-étalon. En pratique, elle joue sur une unité du dernier chiffre des erreurs, ou sur le suivant et on peut la négliger en général. On peut constater que pour plusieurs éléments comme Mn, Cs, Th, Hf, les écarts-types de nos valeurs sont meilleurs que ceux du laboratoire de Berkeley. De plus, nous avons pu mesurer deux éléments supplémentaires, Eu et Tb, qui n'étaient pas mesurés. Les valeurs sont comparées aux teneurs de l'argile-étalon de Berkeley.

Les tableaux 15 et 16 donnent les erreurs de comptage pour deux éléments d'ordre de teneurs très différents, Mn et Cs.

protocole 5	échantillons de Diorite	Teneur de l'élément Mn en p p m
	N° 1	1630 ± 40
	2	1660 ± 40
	3	1660 ± 40
	4	1640 ± 40
	5	1660 ± 40
	6	1600 ± 40
	7	1640 ± 40
	8	1610 ± 40

TABLEAU 15
(irradiation courte)

Valeur moyenne :	1638
Ecart-type	23
Précision des mesures	2 %

protocole 7	échantillons de Diorite	Teneurs de l'élément Cs en p p m
	N° 1	6,50 ± 0,35
	2	6,58 ± 0,35
	3	6,50 ± 0,35
	4	6,06 ± 0,35
	5	6,55 ± 0,35
	6	6,32 ± 0,35
	7	6,69 ± 0,35
	8	6,01 ± 0,35

TABLEAU 16
(irradiation longue)

Valeur moyenne	6,40
Ecart-type	0,25
Précision des mesures	5 %

On peut ainsi indiquer les précisions obtenues sur les autres éléments :

Na 0,3%
Sc 0,4%
Th 6,6%
Eu 3 %
Tb 16,9%
Hf 10%

Le tableau 17 montre la comparaison de l'étalon actuel avec l'étalon diorite envisagé. Nous avons ajouté à nos résultats ceux qui concernent les éléments majeurs mesurés par d'autres méthodes que l'AAN, pour rendre la comparaison plus complète. Il est clair que les compositions sont très proches pour tous les éléments sauf Si, Fe, Mn et surtout Na (facteur 10).

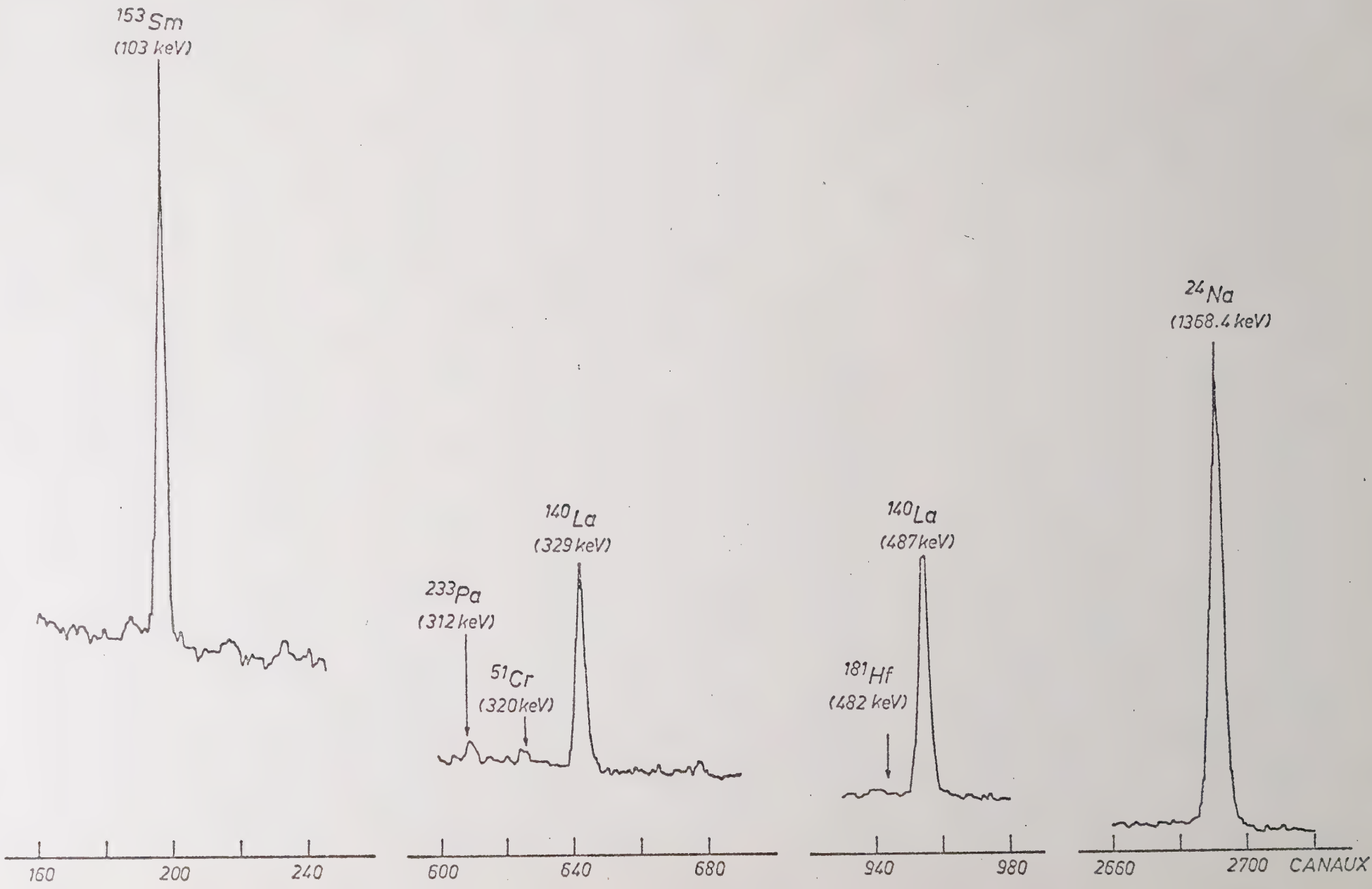
Elément	Diorite nos valeurs sauf x	argile-étalon (Berkeley)
Si %	24,63 x	28,21
Al %	9,29 x	15,9
Ca %	4,98 x	$< 2.10^{-2}$
Fe %	7,09	1,017
K %	1,27	1,45
Na %	2,35	0,26
Mg %	2,73 x	0,5
Mn ppm	1638	4090
Ti %	0,85	0,78
Ba ppm	380 x	712
Ta	0,52	1,55
Sc	28,7	20,55
Cs	6,40	8,31
Sb	1,71	1,66
Th	5,69	13,91
Eu	1,75	1,45
Tb	0,49	0,52
Hf	3,63	6,23
Co	35,13	14,06

TABLEAU 17

Le silicium n'est pas mesurable en AAN car le seul isotope activable, ^{30}Si, ne représente que 3,01% du mélange naturel, σ_{act} = 0,1b et le seul rayon γ, 0,07% des désintégrations. La diminution de Si par rapport à l'étalon actuel revient à renforcer tous les éléments actifs plus dilués dans l'argile-étalon. Fe six fois plus fort n'est pas gênant, le temps mort des périodes longues étant très faible. Mn, 4 fois plus faible, sera encore très bien mesuré. Au contraire, Na, 9 fois plus fort, représente un défaut sérieux pour l'étude des périodes courtes. La mesure de la diorite avec l'étalon de Berkeley a d'ailleurs posé des problèmes d'ordres de grandeur différents des taux de comptage des étalons et des échantillons.

Figure 25

Spectre 1505 Etalon (Protocole 8)



Des résultats extérieurs montrent que le tungstène, que nous n'avons pas mesuré, à environ 114 ppm dans la diorite contre 4,2 dans l'argile-étalon. L'ordre de grandeur dans une argile est en général de quelques ppm et cela risque de renforcer encore le déséquilibre dû au sodium.

E - ETUDE ANALYTIQUE DE PROVENANCE DE CERAMIQUES MEDIEVALES

Des échantillons de céramiques fournis par l'université d'Aix-en-Provence et trouvés à Pise, Olbia et Rougiers, nous ont été confiés dans le but d'analyser et de différencier les imitations locales des importations et de tenter de situer l'origine, actuellement objet de discussion, de certaines de ces dernières :

Echantillons et mesures.

Cent tessons choisis ont été analysés en fluorescence X dispersive dans le laboratoire de l'U.R.A. n°3 à Lyon et dirigé par M. PICON. Le résultat a été soumis à une analyse de grappe (figure 26).

Notre premier soin fut de vérifier l'étalonnage de nos analyses par activation neutronique, par comparaison avec les mesures de fluorescence X. Nous donnons dans le tableau 18 la comparaison entre deux séries de mesures sur le manganèse, exprimées en ppm.

L'accord sur les moyennes est excellent : à moins de 1% près sans aucune correction d'étalonnage, bien que les étalons employés dans nos deux laboratoires soient d'origines différentes. De plus, on voit sur le tableau 19 que les valeurs individuelles se suivent de près.

L'accord sur Al, Ti, Fe est souvent dans la fourchette de 4% donnée comme erreur en fluorescence X ; un peu moins bon, mais encore correct pour K et Ca. L'AAN est pratiquement inutilisable pour Si et peu précise pour Mg : la comparaison des résultats est sans intérêt.

Nous avons pu tester pour les mesures de périodes courtes la grande sensibilité des résultats à la fonction DEADCOR. Le bon accord pour Al avec la fluorescence X est donc une confirmation de la correction que nous avons introduite.

Nous avons déjà expliqué la technique de prélèvement de l'échantillon (page 29). Les irradiations sont faites dans le réacteur EL_3 à Saclay. Avec deux irradiations et trois comptages, nous avons mesuré 30 éléments,

dans trois protocoles suivant les périodes des radioisotopes.

Les résultats se trouvent dans le tableau 19.

	PISE				OLBIA					ROUGIERS				
échantillon	68	69	70	71	72	73	74	76	78	82	75	79	80	81
ppm fluo X	1053	1099	1068	1099	1099	1053	1115	1146	1053	542	1063	1053	1176	1115
AAN ppm	1110	1120	1110	1180	1170	1080	1060	1130	1070	437	1120	1118	1110	1040

TABLEAU 18

L'écart quadratique moyen des échantillons, origine par origine, ne donne pas une répartition en différents groupes, sauf pour l'échantillon (AMA 82) qui est aussi exclu du groupe par les analyses de grappe. Les valeurs données sont la valeur moyenne ± 1 écart-type.

La dispersion du groupe est cohérente avec celle que l'on trouve habituellement dans les groupes de composition d'échantillons de provenance commune. Nous avons finalement essayé d'utiliser le graphique de De La Roche qui donne le moyen de reconstruire, par des changements de variable, à partir des résultats sur les teneurs, la composition en phases argileuses (Réf. 36).

Le diagramme (fig.28) montre la variation de la quantité de K/(Al-Na) en fonction de (Fe + Mg)/(Al-Na), ce qui élimine l'influence de l'albite, feldspath mélangé aux argiles, qui est la roche allogène la plus gênante pour nos interprétations.

L'interprétation en terme de mélange des phases argileuses est donnée sur le graphique. Chaque atelier est dans un endroit précis sur le diagramme. Les échantillons italiens du Moyen-Age sont assez proches de ceux d'Arezzo.

L'ensemble des résultats d'analyse de traces constituent un seul groupe de composition pour les majoliques italiennes trouvées sur les trois sites, sauf AMA 82 qui reste isolé. Cet échantillon dévie de trois écarts-types pour trois éléments (Co, Cr et Mn) par rapport à la moyenne du groupe.

Nous avons déjà trouvé que ces trois éléments étaient très discriminants entre les ateliers de terre sigillée de Lyon et d'Arezzo (Réf. 34), mais nous ne connaissons pas de groupes qui correspondent au tesson AMA 82. Son décor n'est pas non plus typique des groupes connus actuellement.

Le reste de l'analyse de grappe montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les tessons que l'on supposait fabriqués localement à Narbonne et à Collioures, et la poterie catalane (groupe A).

Teruel (Espagne) donne un groupe B très homogène, ce qui se comprend pour un atelier isolé géographiquement des autres ateliers considérés.

Le tesson AMA 69 isolé a été trouvé à Olbia, hors stratigraphie. Il est probablement ancien. Le groupe du "sgraffito" (groupe D) est assez homogène et le tesson singulier AMA 82 est proche de AMA 47, trouvé à Savone.

Si le groupe des majoliques est proche de ce que nous connaissons comme référence de groupes en Italie, le "sgraffito" est bien différent. Malheureusement, nous n'avons aucune donnée sur la Ligurie et la Lombardie, où l'on pourrait chercher leur origine. Les résultats sur Valence et Avignon ne sont pas encore assez nombreux pour être utilisés.

L'homogénéité du groupe des majoliques est bien montrée par notre travail, mis à part l'échantillon AMA 82 qui est nettement exclu de la statistique. Pour les produits catalans, ils se répartissent en groupes très proches de celui des productions dites locales et cela nous amène à douter du caractère local de ces productions. Cependant, en l'absence d'un groupe catalan de référence auquel les identifier nous ne pouvons encore affirmer leur origine catalane.

	PISE	OLBIA	ROUGIERS	TOUT	TOUT SAUF : AMA 82
Al %	8,68 ± 0,69	8,91 ± 0,36	9,19 ± 0,56	8,87 ± 0,60	8,89 ± 0,61
V	1155 ± 24	122 ± 5,5	133 ± 29	141 ± 25	142 ± 26
Eu	1,46 ± 0,13	1,45 ± 0,16	1,35 ± 0,11	1,43 ± 0,13	1,41 ± 0,12
Mn	1114 ± 21	882 ± 38	1117 ± 54	1065 ± 183	1113 ± 32
Na %	0,99 ± 0,13	1,13 ± 0,07	1,06 ± 0,10	1,04 ± 0,12	1,03 ± 0,11
K %	2,45 ± 0,15	2,34 ± 0,06	2,32 ± 0,14	2,39 ± 0,14	2,39 ± 0,14
Ti %	0,56 ± 0,13	0,62 ± 0,09	0,59 ± 0,11	0,58 ± 0,11	0,57 ± 0,10
Co	21,23 ± 1,32	17,5 ± 5,2	20,4 ± 0,9	20,22 ± 2,72	20,88 ± 1,1
Sc	17,74 ± 1,39	17,5 ± 0,86	16,62 ± 0,67	17,39 ± 1,17	17,3 ± 1,1
Fe %	4,88 ± 0,42	4,26 ± 0,11	4,93 ± 1,05	4,76 ± 0,64	4,80 ± 0,64
Cs	7,89 ± 1,07	7,56 ± 0,47	8,10 ± 0,69	7,88 ± 0,84	7,93 ± 0,8
Ta	0,93 ± 0,22	1,01 ± 0,12	1,05 ± 0,12	0,98 ± 0,18	0,99 ± 0,18
Cr	174 ± 13	147 ± 44	165 ± 12	165 ± 23	171 ± 12
Th	12,9 ± 1,0	12,3 ± 0,8	11,7 ± 2,3	12,47 ± 1,46	12,5 ± 1,5
Rb	307 ± 151	129 ± 54	286 ± 106	262 ± 137	278 ± 130
Tb	0,134 ± 0,087	0,143 ± 0,026	0,170 ± 0,014	0,146 ± 0,027	0,149 ± 0,027
Hf	5,16 ± 0,64	5,17 ± 0,55	4,80 ± 0,12	5,06 ± 0,52	5,00 ± 0,49
Ecart type relatif moyen	11,55 %	12,90 %	10,20 %	12,84 %	11,00 %
SAUF	Rb	Mn	Rb	Rb	Rb

Tableau 19

- Echantillons pour analyse par activation neutronique
Analyse de grappe par affinité moyenne pondérée pour les résultats de fluorescence X.

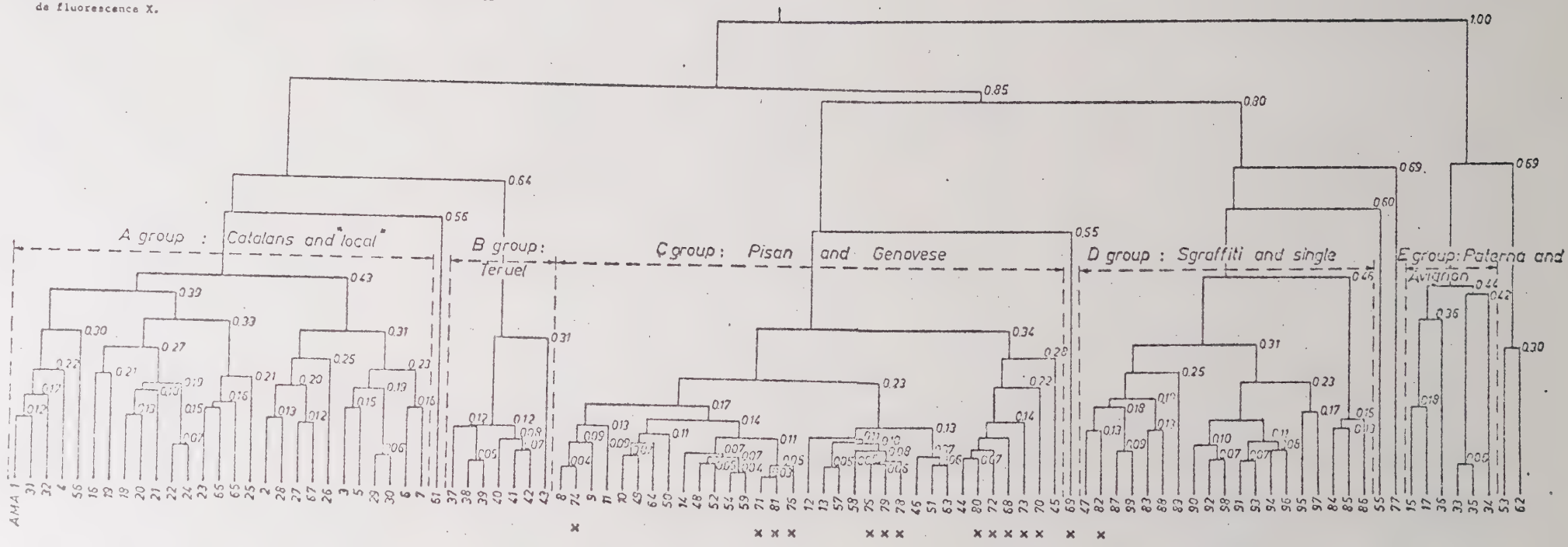
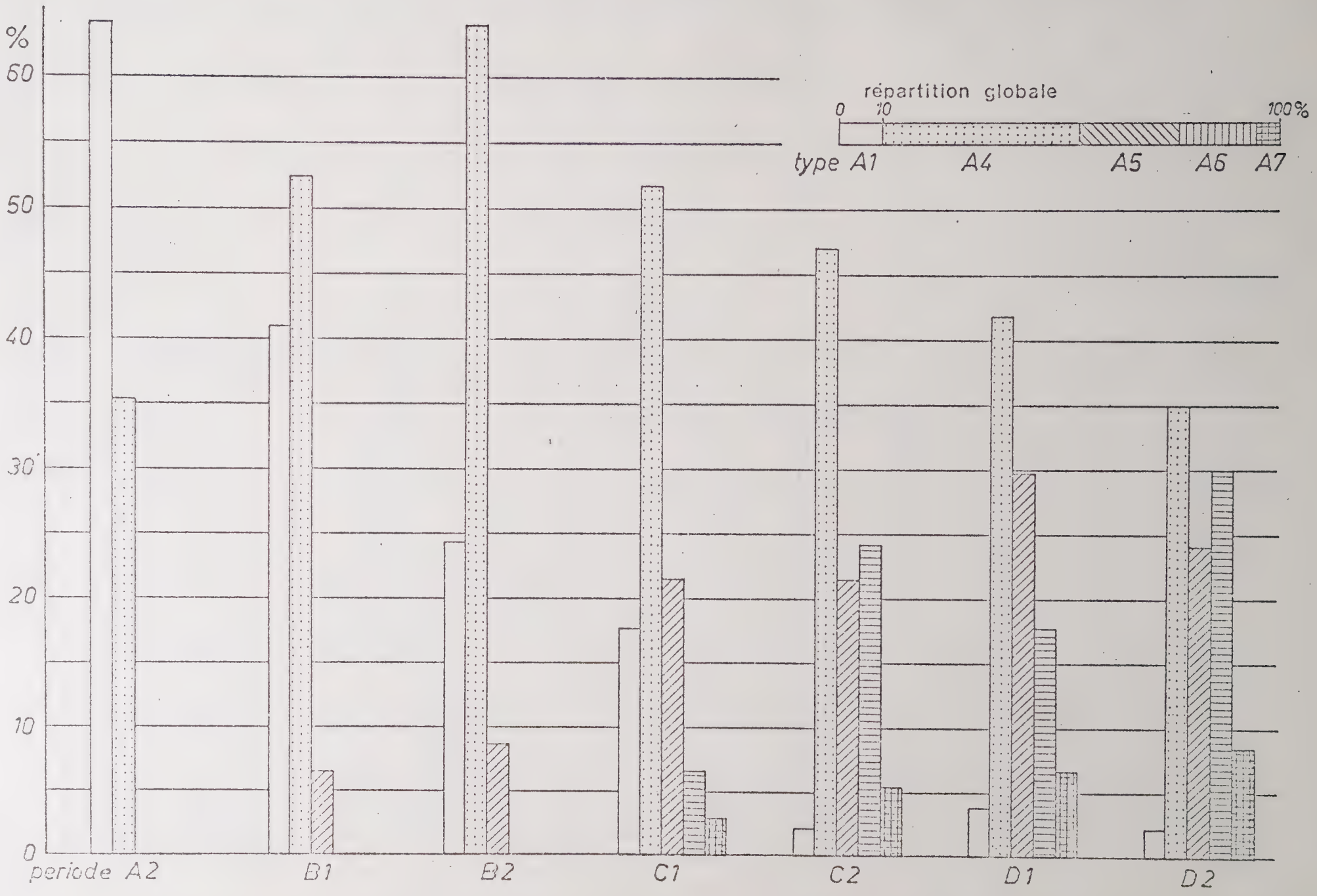


Figure 26

Figure 27 - Céramiques, type A, Répartition stratigraphique



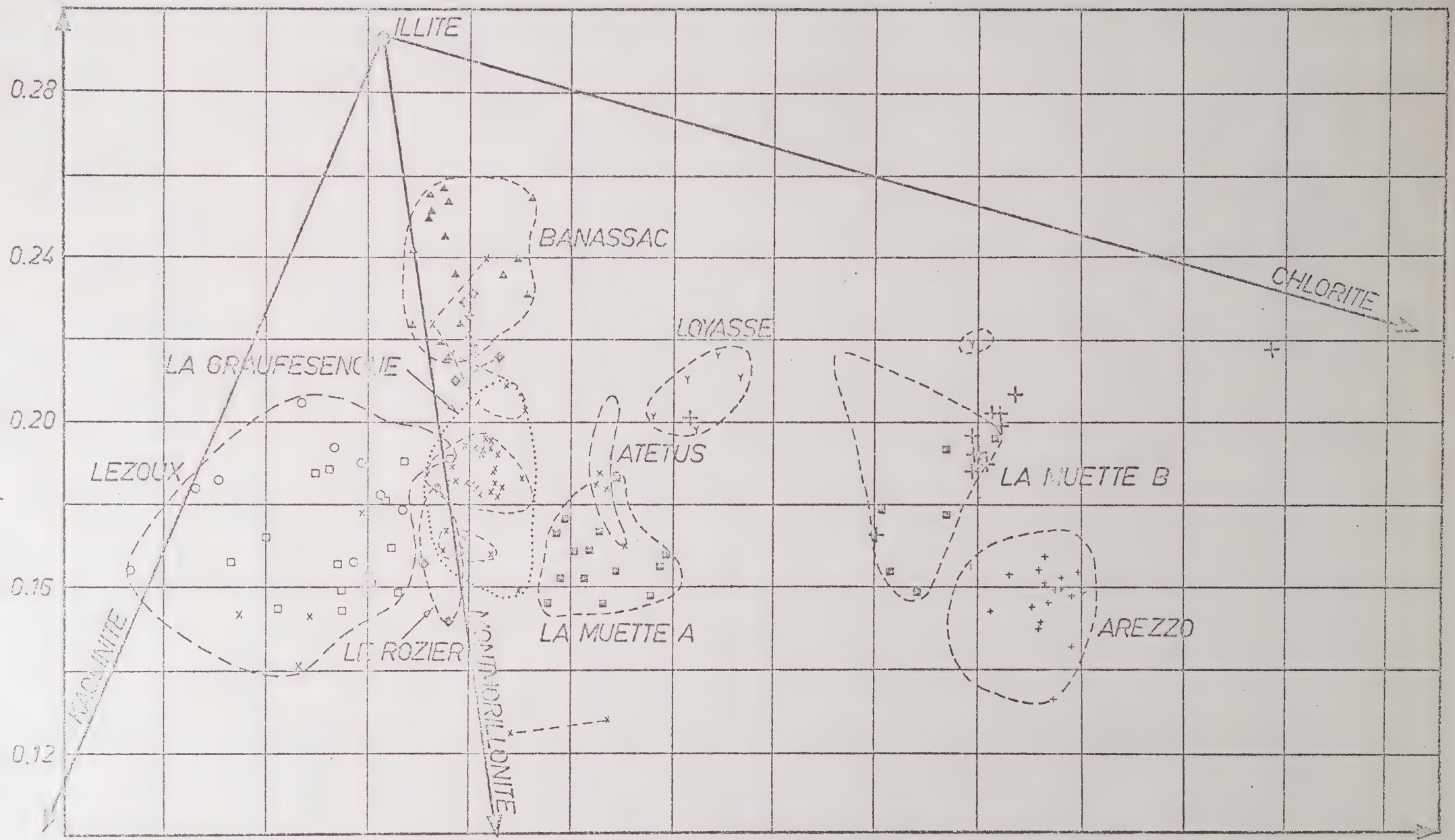

ILLITE
BANASSAC
CHLORITE
LOYASSE
LA GRAUFESENQUE
LEZOUX
ATETUS
LA MUETTE B
LA MUETTE A
LE ROZIER
AREZZO
KAOLINITE
MONTMORILLONITE
0.28
0.24
0.20
0.16
0.12
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
(Fe+Mg)/(Al-Na)

Figure 28

C O N C L U S I O N

La méthode que nous avons décrite, utilisée pour la première fois en France, est assez proche de celle qui a été mise au point au laboratoire Lawrence de Berkeley. La première partie de mon travail dans l'équipe de M. WIDEMANN au C.S.N.S.M. a été consacrée essentiellement à la mise au point de la méthode d'analyse par activation neutronique d'un grand nombre d'éléments, sans séparation chimique préalable, avec irradiations à moniteur multiple, spectrométrie γ de haute précision, dépouillement et contrôle des spectres par ordinateur et études statistiques des groupes de composition.

J'ai participé à tous les stades de cette mise au point, pour calibrer les échantillons et les flux, rechercher les conditions optimales d'irradiation et de comptage, adapter les programmes de dépouillement et y introduire les paramètres propres à nos conditions expérimentales.

Des analyses ont été faites ensuite sur une roche destinée à servir de multi-étalon, la diorite DR-N. Les résultats, comparés à ceux de F. ASARO à Berkeley, sont en bon accord et parfois plus précis.

La seconde application présentée est une étude analytique de provenance d'une série de céramiques médiévales ayant fait l'objet d'un commerce actif du XIII^{e} au XV^{e} siècle en Méditerranée occidentale. Cette étude a été menée en collaboration avec M. PICON du laboratoire de céramologie de Lyon, qui a analysé par fluorescence X le même matériel. Nos résultats pour les quelques éléments mesurés dans les deux méthodes sont en très bon accord.

Cependant, notre méthode d'AAN demandera encore des améliorations en particulier en ce qui concerne les pics complexes, où un nombre considérable de contributions doit être déterminé expérimentalement.

Le passage à un fonctionnement automatique implique le relevé des mots-étiquettes, et donc la construction d'un appareillage complexe. Comme nous l'avons vu, cela ne sera pas sans effets sur la reproductibilité des conditions géométriques et l'élimination de certaines erreurs. Enfin, le choix du détecteur est important. Le nôtre est excellent pour les protocoles 5 et 7, et même proche de la perfection pour le protocole 4, mais nettement insuffisant pour le protocole 8, où l'on devrait utiliser un détecteur moins efficace, mais de très haute résolution.

Par ses qualités propres, et ses nombreuses applications, il n'y a nul doute que cette méthode est promise à un développement important.

ANNEXE 1

Les cartes "PEAK DECK"

A partir des conditions expérimentales, nous avons établi les diagrammes (page 36) pour les protocoles 4, 5, 8, 7, qui nous ont permis de construire les cartes de "PEAK DECK", c'est-à-dire les paramètres invariables de chaque protocole.

Pour pouvoir lire ces cartes, nous trouvons dans cette annexe les données physiques utilisées pour l'interprétation des spectres.

Les mots étiquettes : les données lues dans les cartes PEAK DECK (2 cartes au moins par élément mesuré).

NUCLIDE : isotope dont les raies γ sont observées — C060 ↓ CO — PA 233 ↓ TH

EL : élément qui produit l'isotope observé

MBK* : détermine le nombre de canaux à partir de PKCHAN où la base du pic du côté supérieur et inférieur, doit être cherchée. Il sert à calculer parfaitement le sommet d'un pic de référence.

ENERGY : énergie de la raie γ utilisée

PKCHAN* : calculé d'après l'étalonnage, c'est le canal où devrait se trouver le pic cherché

BKCHAN* : nombre de canaux pris au dessus du "peak chan" pour calculer le fond

BKOPT* : nombre de canaux pris au dessous du "peak chan" pour calculer le fond

BKMULT : coefficient multiplicateur du bruit de fond

NCHAN* : nombre de canaux sur lesquels le pic est intégré

ISPE* : nombre de canaux sur lesquels le bruit de fond est calculé

WTSTAN : poids de l'élément mesuré dans l'étalon (voir tableau de la composition de l'étalon)

WTERR : erreur faite sur WTSTAN (mêmes sources)

LEXP : exposant de WTSTAN

Ex :

WTSTAN	WTERR	LEXP
1.40	.25	-6

L'élément a pour composition dans l'étalon : $(1{,}40 \pm 0{,}25) \times 10^{-6}$

2ème carte :

WT : masse atomique de l'élément

HALIFE : période de l'élément observé en jours

IGAMMA* : intensité de la raie γ observée

CE : coefficient représentant l'efficacité de comptage de la raie γ observée

ABUND : abondance naturelle de l'isotope

XSECT : section efficace de l'isotope en barns

IXOP : rapport Al/Mg dans l'étalon

MULT* : partie du pic indiqué par NEL 1, retranché du pic analyse, MULT intervient dans les interférences

CORR : pour les comptages courts, indique à quel standard comparer la pilule pour le calcul de cet élément (1 → 1er standard dans l'ordre des cartes de standard, 2 → 2ème, etc...)

MULX* : nombre d'éléments interférant

NEL 1* : n° indiquant la place où se trouve l'élément interférant

IMDONE : fin de PEAK DECK quand IMDONE = X

3ème carte :

Cette carte est occasionnelle. Elle ne se présente que lorsqu'on calcule un élément avec au moins 2 interférences.

NEL* 2 : n° indiquant la place où se trouve le 2ème élément pris en compte

NEL* 3 : n° indiquant la place où se trouve le 3ème élément pris en compte dans le calcul des interférences

RMULT* : partie du pic indiqué par NEL1, retranché du pic analysé.

REFERENCES

1) - P. SIFFERT (1972) Analyse par fluorescence ou émission X. Journées d'étude S.E.E., ESE Paris.

2) - M. PICON, C. CARRE, M.L. CORDOLIANI, M. VICHY, J.A. HERNANDEZ et J.L. MIGNARD (1975) Composition of the La Graufesenque, Banassac and Montans terra sigillata. Archeometry 17, p. 191.

3) - H.R. BOWMAN, R.D. GIAUQUE and I. PERLMAN (1967) Rapid X-ray fluorescence analysis of materials. University of California, Lawrence radiation laboratory Publication n° 17968.

4) - B. SABOYA (1973) Diffusion de Rutherford et reactions (p,x) : deux méthodes complémentaires pour l'étude des couches minces. Thèse Bordeaux.

5) - H. CRAIG et V. CRAIG (1972) Greek marbles : determination of provenance by isotopic analysis. Science 176 p. 401.

6) - F. WIDEMANN, P. COURBIN, R. LETOLLE (1976) Etude de la provenance du colosse de Naxos. A paraître.

7) - P. MEYERS (1968) Some applications of non-destructive activation analysis Thèse, Rotterdam.

8) - J. AUDOUZE (1969) La nucleosynthèse des éléments chimiques dans les étoiles. Sciences Progrès, Nature

9) - HUGHES, D.J. , Pile neutron research, Addison-Wesley, Cambridge (1953)

10) - B. CHAYLA, H. JAFFREZIC, J.L. JORON (1973) Analyse par activation dans les neutrons épithermiques. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 277.

11) - C.M.LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERLMAN (1967) Table of isotopes. Sixth edition, New-York, London, Sidney, Wiley.

12) - I. PERLMAN and F. ASARO, University of California Lawrence Laboratory, Archaeometry, Volume 11 (1969) p. 21

13) - D. ILYPUNCKAYA, V.I. DRYNKIN, B.V. BELENKY, M.A. KOLOMITSEV, V. Yu. DUNDUA, N.V. PACHULIA (1975) Synthetic multielement and standards used for instrumental neutron activation. Journal of radioanalytical chemistry, Vol. 26 p. 293-304.

14) - L.M. MOSULISHVILI, M.A. KOLOMITSEV,V. Yu. DUNDUA, N.I. SHONIA, O.A. DANILOVA (1975) Multielement standards for instrumental neutron activation analyses Journal of radioanalytical chemistry, Vol. 26 p. 175-183.

15) - J. KANTELE and O.J. MARTTILA (1964) Proposal for a versatile coincidence spectrometer employing an anti-compton annulus. Nuclear Instruments and Methods 27 p.235-236.

16) - J. KONIJN, P.F.A. GOUDSMIT and E.W. LINGEMAN. A high resolution, large volume Ge(Li) - NaI(Tl) Compton suppression spectrometer. Nuclear instruments and methods 109 p. 83-92 (1973).

17) - F.S. GOULDING (1966) Semi-conductor detectors for nuclear spectrometry Nuclear Instruments and methods 43 p. 1-54.

18) - V. FANO (1947) Phys. Rev. 72, 26.

19) - G.T.EWAN and J. TAVENDALE (1964) High resolution studies of gamma-ray spectra using lithium- drift germanium gamma-ray spectrometers. Canadian journal of physics 42 p. 2286-2331.

20) - Hans R. BILGER (1967) Fano factor in germanium at 77° K. Physical Review vol. 163 p. 238-253.

21) - C.A. KLEIN (1968) Semi-conductor particle detectors : a reassessment of the Fano factor situation. IEEE Trans. Nucl. Sc. NS - 15 N°3, p. 214

22) - A.H. SHER and B.D. PATE (1969) Determination of the Fano factor in germanium at 77°K Nuclear instruments and methods 71 p.251-255.

23) - H.R. ZULLIGER(1970) Fano factor fact and fallacy. IEEE Trans. Nucl. Sc. 17, n° 3 p. 187.

24) - N. STROKAN and V. AJDACIC and B. LALOVIC (1971) Measurements of the Fano factor in germanium. Nuclear Instruments and Methods, 94 p. 147-149.

25) - R.H. PEHL and F.S. GOULDING (1970) Recent observations on the Fano factor in germanium. Nuclear Instruments and Methods, 81 p. 329-330.

26) - R. TRAMMELL and F.J. WALTER (1969) The effects of carrier trapping in semi conductor gamma-ray spectrometers. Nuclear instruments and methods 76 p.317-321.

27) - E.W. KÜHN and A.N.F. SCHROEDER (1970) Capacitance measurements on based Ge(Li) and Si(Li) radiation detectors used with cooled F.E.T. input. Nuclear Instruments and Methods 79 p. 304-308.

28) - H.R. BILGER (1966) Optimum energy resolution of semi conductor radiation detectors with preamplifiers using tubes, field-effect transistors and bipolar transistors. Nuclear Instruments and Methods 40 p. 54-60.

29) - J.L. IRIGARAY and G.Y. PETIT (1970) Etude des caractéristiques d'un détecteur Ge(Li) de 120 cm^3 et comparaison avec des détecteurs plus petits. Nuclear Instruments and Methods 80 p. 264-267.

30) - R. HENCH, P. SIFFERT and A. COCHE (1968). Characteristics of a 85 cm^3 Ge(Li) γ-ray detector.

31) - E. SOMORJAI (1975) Relative efficiency of the 100 cm^3 Ge(Li) detector of Atomki. Atomki Közlemenyck p. 239-247.

32) - D.J. HUGUES and R.B. SCHWARTZ (1958) Neutron Cross section, BNL - 325.

33) - J.P. CALI et al. In modern trends in activation analysis, proceedings of 1965 internat. Conf, College station, Texas (1966) p. 253.

34) - F. WIDEMANN, M. PICON, F. ASARO, H.V. MICHEL and I. PERLMAN (1975) A Lyons branch of the pottery making firm of Ateius of Arezzo. Archaeometry, 17 p. 45.

35) - P. LAFFITTE (1973) Traité d'informatique géologique. Masson Paris 1972 p. 408-435.

36) - B. MOINE, H. De La ROCHE, F. DUFRESNE De BEAUCOURT. Traitement géochimique des céramiques. A paraître.

37) - M. PICON, M. VICHY and E. MEILLE (1971) Composition of the Lezoux, Lyon and Arezzo samian ware. Archaeometry 13 p. 191.

38) - R. ABSCAL, M.G. HARBOTTLE and E.V. SAYRE. Neutron activation analytical survey of some intact medieval glass panels and related specimens. In Archaeological chemistry. American Chemical Society (1974).

39) - Adon A. GORDUS and Jeanne P. GORDUS. Neutron activation analysis of gold levels in silver coins and art objects. In Archaeological Chemistry American chemical society (1974).

40) - F. WIDEMANN, F. ASARO, I. PERLMAN and H. MICHEL (1972) Characterisation of Roman terra sigillata ateliers with neutron activation analysis. Congrès international sur l'analyse par activation.

41) - H. De La ROCHE et K. GOVINDARAJU (1972) Rapport sur quatre standards géochimique de l'association nationale de recherche technique.
diorite DR-N, serpentine UB-N,
bauxite BX-N et disthène DT-N.

42) - F. WIDEMANN and H. CHAKIB (1975) Neutron activation analysis. Proceedings of the Conference on the application of Physical science to medieval ceramics. Los Angeles, Berkeley. March 18-22 (1975).

43) - F. ASARO et al. Lawrence Berkeley laboratory,university of California Berkeley (communication privée).

44) - J.B. LAMBERT and C.D. Mc LAUGHLIN (1976) North western university, U.S.A. X-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Archaeometry 18, 2 (1976) p. 160-180.